Zur Strukturchemie ternärer Chalkogenide ABX_2 unter sehr hohen Drucken

(A = Cu, Ag, Tl; B = Al, Ga, In; X = S, Se, Te)

Gerd Engert

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546003_0012

Zur Strukturchemie ternärer Chalkogenide ABX_2 unter sehr hohen Drucken

(A = Cu, Ag, Tl; B = Al, Ga, In; X = S, Se, Te)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Gerd E n g e r t

aus

Breslau

München

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin W e i s s

2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. K.-J. R a n g e

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 11. 1971

"Maecenas atavis edite regibus,
O et praesidium ..."

Diese Arbeit wurde von Juni 1969 bis Oktober 1971 im Institut für anorganische Chemie angefertigt.

Herrn Professor Dr. Armin Weiß danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. K.-J. Range möchte ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen besonders herzlich danken.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften bin ich für die Bereitstellung von Rechenzeit an den Rechenanlagen Telefunken TR-4 und 440 des Leibniz-Rechenzentrums München zu Dank verpflichtet.

Herrn Feinmechanikermeister L. Schmied danke ich für die Bewältigung verschiedener Probleme, die sich bei der Konstruktion und Fertigung von Apparaturen ergaben.

		Seite
	Inhaltsübersicht	1
1.	Einleitung und Problemstellung	12
2.	Die untersuchten Verbindungen	17
3.	Untersuchungsergebnisse	20
3.1.	$AgAlS_2$	20
3.1.1.	Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgAlS_2$-I mit Chalkopyritstruktur	20
3.1.2.	Übersicht über die Druckversuche mit $AgAlS_2$.	22
3.1.3.	Die Hochdruckphase $AgAlS_2$-II	26
3.1.3.1.	Darstellung und Charakterisierung	26
3.1.3.2.	Strukturbestimmung	27
3.1.3.3.	Strukturbeschreibung	33
3.2.	$CuAlS_2$	38
3.2.1.	Darstellung der Normaldruck-Modifikation $CuAlS_2$-I mit Chalkopyritstruktur	38
3.2.2.	Übersicht über die Druckversuche mit $CuAlS_2$.	39
3.2.3.	Die Spinellphase $Cu_{1-2x}AlS_{2-x}$	40
3.2.3.1.	Zusammensetzung	40
3.2.3.2.	Intensitätsrechnungen für $CuAl_5S_8$	41
3.3.	$CuAlSe_2$	45
3.3.1.	Darstellung der Normaldruck-Modifikation $CuAlSe_2$-I mit Chalkopyritstruktur	45
3.3.2.	Übersicht über die Druckversuche mit $CuAlSe_2$	45
3.3.3.	Intensitätsrechnungen für $CuAl_5Se_8$	47
3.4.	$TlInS_2$	50
3.4.1.	Darstellung von $TlInS_2$-I und röntgenographische Charakterisierung	50
3.4.2.	Übersicht über die Druckversuche mit $TlInS_2$.	51

Seite

3.4.3. Die Phase $TlInS_2$-II 54

3.4.3.1. Darstellung und Charakterisierung 54

3.4.3.2. Strukturbestimmung 55

3.4.3.3. Strukturbeschreibung 65

3.4.4. Die Phase $TlInS_2$-III 70

3.4.4.1. Darstellung und Charakterisierung 70

3.4.4.2. Strukturbestimmung 71

3.4.4.3. Strukturbeschreibung 73

3.5. $AgInTe_2$ 80

3.5.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgInTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur 80

3.5.2. Übersicht über die Druckversuche mit $AgInTe_2$. 80

3.5.3. Die Hochdruckphase $AgInTe_2$-II 86

3.5.3.1. Darstellung und Charakterisierung 86

3.5.3.2. Strukturbestimmung 86

3.5.3.3. Verhalten von $AgInTe_2$-II bei Normaldruck 95

3.5.4. Defektphasen $Ag_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ mit NaCl-Struktur 96

3.6. $CuInTe_2$ 100

3.6.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $CuInTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur 100

3.6.2. Übersicht über die Druckversuche mit $CuInTe_2$. 100

3.6.3. Die Hochdruckphase $CuInTe_2$-II 104

3.6.3.1. Darstellung und Charakterisierung 104

3.6.3.2. Strukturbestimmung 104

3.6.3.3. Rückumwandlung von $CuInTe_2$-II bei 1 bar 107

3.6.4. Defekt- und Übergangsphasen $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ .. 108

3.7. $AgGaTe_2$ 114

3.7.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgGaTe_2$-I mit Chalkopyrit-Struktur 114

Seite

3 7.2. Übersicht über die Druckversuche mit $AgGaTe_2$ 114

3.7.2.1. Versuche ohne Scheren 114

3.7.2.2. Versuche mit Scheren 117

3.7.3. Die Hochdruckphase $AgGaTe_2$-II 119

3.7.3.1. Darstellung und Charakterisierung 119

3.7.3.2. Strukturbestimmung 120

3.7.3.3. Strukturbeschreibung 146

3.8. $AgAlTe_2$ 150

3.8.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgAlTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur 150

3.8.2. Übersicht über die Druckversuche mit $AgAlTe_2$ 150

3.8.3. Intensitätsrechnungen für $AgAlTe_2$-II 151

4. Diskussion 153

5. Anhang 186

5.A. Präparative und experimentelle Verfahren 186

5.A.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen 186

5.A.2. Technik und Präparation der Versuche 186

5.A.2.1. Apparativer Aufbau 187

5.A.2.1.1. Hochdruckstempel 189

5.A.2.1.2. Ringmaterialien 191

5.A.2.2. Druckmessung 193

5.A.2.3. Temperaturmessung 195

5.A.2.4. Widerstandsmessungen 196

5.A.2.5. Probenpräparation 197

5.A.2.6. Arbeitsgang 199

5.A.2.7. Dichtebestimmung 200

Seite

5.B. Röntgenographische und rechnerische Methoden .. 201

5.B.1. Beschaffenheit der untersuchten Proben und Aufnahmeverfahren 201

5.B.2. Indizierung der Pulveraufnahmen 201

5.B.3. Bestimmung der relativen Reflexintensitäten ... 202

5.B.4. Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte 202

5.B.5. Strukturbestimmungen 203

5.B.6. Intensitätsberechnung 204

5.B.7. Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Wärmeschwingung 206

5.C. Tabellen (C.1. - C.25.)..... 208

Tabelle C.26. Verbindungen, die unter den Versuchsbedingungen die tetraedrische Koordination der Ausgangsphasen unverändert beibehielten: .. 233

Literaturverzeichnis..... 234

Inhaltsübersicht

Es wurde das Verhalten ternärer Chalkogenide der Stöchiometrie ABX_2 (A = Cu, Ag, Tl; B = Al, Ga, In; X = S,Se,Te) bei sehr hohen Drucken (bis 100 kbar) und hohen Temperaturen (900°C) untersucht.

Die Verbindungen mit A = Cu,Ag haben bei Normaldruck Chalkopyritstruktur, eine Variante der Zinkblendestruktur mit geordneter Verteilung der unterschiedlichen Kationen. Alle Kationen sind tetraedrisch koordiniert.

$TlInSe_2$ und $TlInTe_2$ kristallisieren im TlSe-Gitter. In diesem ist nur die Hälfte der Kationen tetraedrisch koordiniert, die andere wird von 8 Anionen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben.

Für die Druckversuche stand eine Zwei-Stempel-Apparatur vom "Simple-Squeezer"-Typ zur Verfügung. Nach der Druckbehandlung bei erhöhter Temperatur wurden die Proben unter Druck auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Hierauf wurde bei Normaldruck untersucht.

Trotz gleicher oder analoger Struktur der Ausgangsverbindungen sind die gefundenen Hochdruckreaktionen sehr verschiedenartig (Tab. 1). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1) $AgAlS_2$ wandelt sich bei Drucken über 25 kbar und Temperaturen über 350° C in die hexagonale Hochdruckphase $AgAlS_2$-II um. Die Reindarstellung dieser Phase gelang nur bei Verwendung von Probehalteringen aus Pyrophyllit und

Tab. 1 Hochdruckreaktionen ternärer Chalkogenide mit Stöchiometrie ABX_2

Hochdruckreaktion	Verbindung	$\frac{\Delta V}{V_o}$
Umwandlung zur $AgAlS_2$-II-Struktur	$AgAlS_2$	- 12,7 %
Umwandlung zur α-$NaFeO_2$-Struktur	$TlInS_2$	- 16,2 %
Umwandlung zur $TlInS_2$-III-Struktur (aufgefüllte MoS_2-Str.)	$TlInS_2$	40 kbar: -16,8% 1 bar: -16,2%
Umwandlung in Spinelle $A_{0,5}B_{2,5}X_4$ unter Zersetzung	$CuAlS_2$	- 9,0 %
	$CuAlSe_2$	- 10,4 %
Umwandlung zur NaCl-Struktur	$CuInTe_2$	- 3,3 %
	$AgInTe_2$	- 16,3 %
	$AgIn_{1-x}Ga_xTe_2$ (x=0,5)	- 11,5 %
	$Ga_xIn_{1-x}Te$ (x=0,2)	- 6,5 %
	$Tl_xIn_{1-x}Te$ (x=0,05)	- 6,9 %
Umwandlung zu NaCl-Defektphasen unter Zersetzung	$AgInTe_2$	ca. - 16 %
	$CuInTe_2$	ca. - 3 %
Umwandlung zur $AgGaTe_2$-II-Struktur	$AgAlTe_2$	- 9,4 %
	$AgGaTe_2$	- 10,6 %
	$Ag_{0,4}Ga_{1,2}Te_2$	- 2,3 %
Umwandlung in bisher unbekannte Strukturtypen	$CuInS_2$	?

Abdeckfolie aus Pt. Beim Tempern unter Normaldruck bildet sich die Ausgangsphase $AgAlS_2$-I bei Temperaturen über 250° C zurück. Die kristallographischen Daten von $AgAlS_2$-II sind:

Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	P3m1 - C_{3v}^1 (P3 - C_3^1)
Achsen:	a = 3,50 ± 0,01 Å c = 6,84 ± 0,02 Å
Achsverhältnis:	c/a = 1,954
Volumen der Elementarzelle:	V = 72,6 $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	1
Dichte (röntg.):	ϱ = 4,551 g/cm^3
Punktlagen:	
Ag:	1 Ag in 1b mit z = 0,545
Al:	1 Al in 1a mit z = 0
S:	1 S(I) in 1b mit z = 0,186 1 S(II)in 1c mit z = 0,814
R-Wert:	0,083

Die Schwefel-Atome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Die Al-Atome besetzen die Hälfte der Oktaederlücken, die Ag-Atome ein Viertel der Tetraederlücken dieses Anionengitters.

2) Die Hochdruckreaktionen von $CuAlS_2$ und $CuAlSe_2$ sind einander sehr ähnlich. Bei 80 kbar, 600° C bzw. 60 kbar, 600° C erfolgt Zersetzung nach dem Schema:

$$5\ CuAlX_2 \longrightarrow 2\ Cu_2X + CuAl_5X_8.$$

$CuAl_5S_8$ und das erstmals erhaltene $CuAl_5Se_8$ haben Spinellstruktur. In beiden Phasen ist Kupfer tetraedrisch koordiniert.

Die kristallographischen Daten sind:

	$CuAl_5S_8$	$CuAl_5Se_8$
Kristallsystem:	kubisch	kubisch
Raumgruppe:	$Fd3m - O_h^7$	$Fd3m - O_h^7$
Achsen:	a = 9,95 Å	a = 10,53 Å
Volumen der Elementarzelle:	V = 985,07 $Å^3$	V =1167,6 $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	4	4
Dichte (röntg.):	ϱ = 3,06 g/cm^3	ϱ = 4,71 g/cm^3
Punktlagen:		
Cu:	4 Cu + 4 Al stat. in 8a	4 Cu + 4 Al stat. in 8a
Al:	16 Al in 16d	16 Al in 16d
S:	32 S in 32e x = 0,380	32 Se in 32e x = 0,390
R-Wert:	0,181	0,169

Die Röntgendiagramme der abgespaltenen Kupferchalkogenide weisen darauf hin, daß geringe Abweichungen von der Stöchiometrie Cu_2X vorliegen.

3) $TlInS_2$ geht bei 10 kbar und Temperaturen zwischen 200° C und 350° C in das rhomboedrische $TlInS_2$-II über.
Die kristallographischen Daten dieser Phase sind:

Kristallsystem:	trigonal-rhomboedrisch	
Raumgruppe:	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$	
Aufstellung:	hexagonal	rhomboedrisch
Achsen:	a = 3,83 Å c = 22,23 Å	a = 7,73 Å α = 28° 40'
Achsverhältnis:	c/a = 5,804	
Volumen der Elementarzelle:	V = 282,5 Å^3	V = 94,2 Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	3	1
Dichte (röntg.):	ϱ = 6,757 g/cm^3	ϱ = 6,757 g/cm^3
Punktlagen:		
Tl:	3 Tl in 3a	1 Tl in 1a
In:	3 In in 3b	1 In in 1b
S:	6 S in 6c mit z = 0,230	2 S in 2c mit x = 0,230
R-Wert:	0,081	

$TlInS_2$-II kristallisiert in der α-$NaFeO_2$-Struktur. Die Schwefel-Atome bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung, deren Oktaederlücken alternierend von Tl und In besetzt sind. Die Größe der Tl-Atome bewirkt, daß die (TlS_6)-Oktaeder zu trigonalen Antiprismen verzerrt werden.

4) Eine weitere Modifikation des $TlInS_2$ ($TlInS_2$-III) entsteht bei 10 kbar und Temperaturen über 350° C. $TlInS_2$-III ist auch bei Normaldruck stabil und konnte in Form schwarz glänzender, leistenförmiger Einkristalle erhalten werden. Die kristallographischen Daten von

$TlInS_2$-III sind:

Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$P6_3/mmc - D^4_{6h}$
Achsen:	a = 3,83 Å c =14,88 Å
Achsverhältnis:	c/a = 3,885
Volumen der Elementarzelle:	V = 188,6 $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	2
Dichte (exp.):	ϱ = 6,72 g/cm^3
Dichte (röntg.):	ϱ = 6,750 g/cm^3
Punktlagen:	
Tl:	2 Tl in 2c
In:	2 In in 2a
S:	4 S in 4f mit z = 0,602
R-Wert:	0,083

Die Schwefel-Atome bilden wie im MoS_2-Gitter Schichten mit der Abfolge |AABB|A... . Tl ist trigonal-prismatisch, In oktaedrisch koordiniert.

Die im Vergleich zu $TlInS_2$-II größere Stabilität des $TlInS_2$-III beruht darauf, daß in letzterem bei gleichen Tl-S-Abständen die (InS_6)-Oktaeder weniger verzerrt sind.

5) Bei den Phasenumwandlungen des $TlInS_2$ spielen kinetische Hemmungen eine besondere Rolle. So kann $TlInS_2$-II bei 10 kbar, 250 - 350° C, nur aus $TlInS_2$-I, nicht aber aus $TlInS_2$-III, erhalten werden. Kinetische Hemmungen bewirken auch, daß beim Tempern von $TlInS_2$-I unter Atmosphären-

druck Phasengemische entstehen. Eine in der Literatur beschriebene "Tieftemperatur-Modifikation" des $TlInS_2$ ist wahrscheinlich ein Gemenge der Phasen $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III.

6) $AgInTe_2$ geht bei 16 - 18 kbar und 250 - 600° C in die kubische Hochdruckphase $AgInTe_2$-II über. $AgInTe_2$-II hat NaCl-Struktur. Die Kationen sind statistisch über die Oktaederplätze verteilt. Die kristallographischen Daten von $AgInTe_2$-II sind:

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm3m - O_h^5$
Achse:	$a = 6{,}02_2$ Å $\pm$ 0,003
Volumen der Elementarzelle:	$V = 218{,}4$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	2
Dichte (exp.):	$\varrho = 6{,}8 - 7{,}5$ g/cm^3
Dichte (röntg.):	$\varrho = 7{,}27$ g/cm^3
Punktlagen:	
Ag:	2 Ag statistisch in 4a
In:	2 In statistisch in 4a
Te:	4 Te in 4b
R-Wert:	0,134

7) Bei Drucken über 19 kbar ist $AgInTe_2$-II nicht mehr stabil und spaltet Ag_2Te ab. Dabei entstehen NaCl-Defektphasen der Stöchiometrie $Ag_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ ($x = 0{,}15 - 0{,}25$). Diese sind stark fehlgeordnet und bei Normaldruck wenig beständig. Die im Vergleich zu

$AgInTe_2$-II erhöhte Gitterkonstante ist nicht auf die Fehlordnung zurückzuführen.

8) NaCl-Defektphasen bilden sich auch bei der Druckbehandlung der erstmals dargestellten Verbindungen $Ag_{0,8}In_{2,4}Te_4$ und $Ag_{0,5}In_{2,5}Te_4$.

9) $CuInTe_2$ geht wie $AgInTe_2$ in eine Hochdruckphase mit NaCl-Struktur über ($CuInTe_2$-II). Die Umwandlung gelingt bei 20 - 25 kbar und 500 - 600° C. Bemerkenswert ist, daß die Gitterkonstante von $CuInTe_2$-II um 1,6 % größer ist als die von $AgInTe_2$-II. Die kristallographischen Daten von $CuInTe_2$-II sind:

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm3m - O_h^5$
Achse:	$a = 6,12_2 \pm 0,005$ Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 229,4$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	2
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6,28$ g/cm^3
Punktlagen:	
Cu:	2 Cu statistisch in 4a
In:	2 In statistisch in 4a
Te:	4 Te in 4b
R-Wert:	0,155

10) Im Druckbereich über 30 kbar zersetzt sich $CuInTe_2$-II unter Bildung von NaCl-Defektphasen der Stöchiometrie $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$. Als weitere Reaktionsprodukte traten je nach den Reaktionsbedingungen Weissit ($Cu_{2-x}Te$; $x = 0 - 0,25$), Rickardit ($Cu_{2-x}Te$; $x = 0,50 - 0,63$) oder Vulcanit (CuTe) auf.

11) Die Rückreaktion der NaCl-Phasen $CuInTe_2$-II und $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ bei Normaldruck verläuft über Zwischenphasen, in denen die Kationen über Tetraeder- und Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Anionengitters verteilt sind.

12) $AgGaTe_2$ und $AgAlTe_2$ verhalten sich bei hohen Drucken analog. Bei 15 kbar, 300° C, bzw. 25 kbar, 400° C, erfolgt Umwandlung in kubische Hochdruckphasen. $AgGaTe_2$-II und $AgAlTe_2$-II sind isotyp. Aus den Pulverdiagrammen wurden folgende kristallographische Daten abgeleitet:

	$AgGaTe_2$-II	$AgAlTe_2$-II
Kristallsystem:	kubisch	kubisch
Raumgruppe:	$P2_13 - T^4$	$P2_13 - T^4$
Achsen:	$a = 10,18_5$ Å $\pm$ 0,003	$a = 10,20_2$ Å $\pm$ 0,005
Volumen der Elementarzelle:	$V = 1056,5$ Å^3	$V = 1061,8$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	10	10
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6,800$ g/cm^3	$\varrho = 6,101$ g/cm^3
Punktlagen:		
12 Te in	12b mit x = 0,375 y = 0,200 z = 0,450	
4 Te in	4a mit x = 0,050	
4 Te in	4a mit x = 0,700	
10 Ga (Al) stat. in	12b mit x = 0,631 y = 0,790 z = 0,474	
4 Ag in	4a mit x = 0,375	
1,5 Ag stat. in	12b mit x = 0,206 y = 0,514 z = 0,375	
1,5 Ag stat. in	12b mit x = 0,704 y = 0,373 z = 0,773	
1,5 Ag stat. in	12b mit x = 0,622 y = 0,546 z = 0,523	
1,5 Ag stat. in	12b mit x = 0,625 y = 0,471 z = 0,721	
R-Wert:	0,159	0,200

Die Anordnung der Telluratome zeigt große Ähnlichkeit mit der β-Mangan-Struktur. Die in der Elementarzelle enthaltenen 20 Anionen bilden ein dreidimensionales Gerüst von 100 flächen- bzw. kantenverknüpften Tetraedern und 4 Oktaedern aus. Von den insgesamt vorhandenen Kationen sind nur 14 eindeutig zu lokalisieren. 4 Ag besetzen die 4 Oktaederlücken, 10 Ga(Al) statistisch eine Gruppe von 12 Tetraederlücken. Diese ist durch besonders große Kation-Kation-Abstände gekennzeichnet. Die restlichen 6 Ag sind statistisch über 12 Tetraederlücker und 36 Gitterplätze mit planarer Dreierkoordination verteilt. Dabei treten besonders kurze Ag-Te-, Ag-Ag- und Ag-Ga(Al)-Abstände auf. Diese kurzen Abstände hängen nicht mit Metall-Metall-Wechselwirkungen zusammen. Sie sind nur zu deuten, wenn man annimmt, daß das Silber in den Hochdruckphasen in Form kleiner, leichtbeweglicher Ag^+-Ionen vorliegt. Übereinstimmend mit dieser Vorstellung konnte nachgewiesen werden, daß $AgGaTe_2$ ein bemerkenswert hohes Ionenleitvermögen besitzt.

13) Die Ausbildung des ungewöhnlichen β-Mn-ähnlichen Anionengerüsts ist nicht an die Besetzung der Oktaederlücken gebunden. Es liegt auch in der Hochdruck-Modifikation der erstmals dargestellten Verbindung $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ vor. In dieser entspricht die Anordnung der Ga- und Te-Atome der im $AgGaTe_2$-II gefundenen. Die 4 Ag^+-Ionen sind dagegen statistisch über 12 Tetraederlücken und 36 Lücken mit planarer Dreierkoordination verteilt, die Oktaederlücken bleiben unbesetzt. Ähnliche Phasen bilden sich bei sehr hohen Drucken auch durch Ag_2Te-Abspaltung aus $AgGaTe_2$.

1. Einleitung und Problemstellung

Eine chemische Reaktion kann durch die drei unabhängig variablen thermodynamischen Größen Temperatur, Konzentration und Druck beeinflußt werden. Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Chemie von Festkörperreaktionen wird schon seit langer Zeit systematisch untersucht. Demgegenüber ist die Hochdruckchemie fester Stoffe ein verhältnismäßig junges Arbeitsgebiet. Dies liegt nicht etwa daran, daß die Bedeutung des Drucks in der Festkörperchemie übersehen wurde, sondern ist auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen. Wegen der geringen Kompressibilität fester Stoffe benötigt man sehr hohe Drucke, um die interatomaren Wechselwirkungen, d.h. die Abstände der Gitterbausteine, zu beeinflussen. Zur Erzeugung derartig hoher Drucke waren lange Zeit nicht die nötigen technischen Voraussetzungen gegeben. Erste Pionierarbeiten für die moderne Hochdruckfestkörperforschung leisteten vor allem G. TAMMANN[1,2] und P.W.BRIDGMAN[3]. Die routinemäßige Erzeugung höchster Drucke im Laboratorium wurde aber erst durch die Entwicklung neuer Werkstoffe, vor allem der Hartmetalle, möglich. Seither steigt die Zahl der Veröffentlichungen über Untersuchungen bei höchsten Drucken von Jahr zu Jahr. Die überwiegende Zahl dieser Arbeiten geht von physikalischen oder petrologischen Fragestellungen aus. Für den Strukturchemiker erschließen sich durch gezielte Anwendung hoher Drucke neue Möglichkeiten und Gesichtspunkte:

1) Variation des thermodynamischen Parameters Druck läßt die Verschiebung chemischer Gleichgewichte zu. Es können Verbindungen synthetisiert werden, die mit den üblichen Verfahren unter Normaldruck nicht erhalten werden.

2) Durch die Verringerung der Teilchenabstände können Strukturumwandlungen ablaufen. Durch Vergleich der Umwandlungsbedingungen und der erhaltenen Hochdruck-Strukturen von bei Normaldruck isotypen Verbindungen lassen sich neue Aufschlüsse über Homologiebeziehungen erhalten.

3) Durch die mechanische Beanspruchung des untersuchten Materials können Änderungen im physikalischen Verhalten der Proben auftreten, die durch Störungen des kristallinen Aufbaus verursacht werden. Es besteht also die Möglichkeit, durch Druck gezielt Fehlordnungen zu erzeugen und deren Auswirkungen zu untersuchen[4].

4) Kinetische Hemmungen bei Druckumwandlung oder Rückreaktion erlauben es, von vielen Verbindungen eine oder mehrere metastabile Phasen darzustellen. Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften bei gegebener Stöchiometrie können dadurch eine breitere Basis bekommen.

Aus der Sicht des Strukturchemikers ist das bis heute vorliegende experimentelle Material immer noch lückenhaft. Nur wenige Verbindungsklassen sind so eingehend untersucht worden, daß eine systematische Betrachtung der Reaktionen unter hohen Drucken möglich ist. Das betrifft sowohl die strukturellen Veränderungen als auch die Kinetik bei Festkörperreaktionen. Während über letztere noch kaum Untersuchungen vorliegen, erlauben die bekannt gewordenen Strukturumwandlungen immerhin eine erste Ordnung[5]. Danach kann man die Hochdruckumwandlungen anorganischer Festkörper in drei große Gruppen einteilen:

1) Verdichtung durch Umbau von Koordinationspolyedern unter Erhalt der Koordinationszahlen erster Sphäre

(Beispiel: Quarz wandelt sich bei etwa 30 kbar in die Hochdruckmodifikation Coesit um. Die Dichte erhöht sich dabei um 14 %. Die tetraedrische Koordination der Si-Atome durch Sauerstoff ist im Coesit erhalten geblieben, die Verdichtung erfolgt durch eine dichtere Packung der wie im Quarz eckenverknüpften SiO_4-Tetraeder.)

2) Verdichtung durch Erhöhung der Koordinationszahlen erster Sphäre

(Beispiel: Bei extrem hohen Drucken (etwa 80 kbar) wird auch Coesit instabil und wandelt sich in Stishovit um, eine SiO_2-Modifikation mit Rutilstruktur. Die Koordinationszahl der Si-Atome erhöht sich dabei von vier auf sechs, die Dichte um weitere 30 %).

3) Elektronische Umwandlungen

(Hierunter versteht man Hochdruckumwandlungen, bei denen die Verdichtung durch Elektronentransfer innerhalb eines Atoms bewirkt wird. Derartige Umwandlungen, bei denen die Kristallstruktur im allgemeinen erhalten bleibt, wurden bisher vor allem in Metallen (Ce, Cs) nachgewiesen.)

Leider können noch nicht alle Hochdruckumwandlungen in dieses Schema eingeordnet werden, weil die Kristallstrukturen vieler Hochdruckphasen nicht bekannt sind. Hier wirkt sich ein experimentelles Problem besonders nachteilig aus: nur wenige Hochdruckphasen sind bei Atmosphärendruck metastabil und können mit den üblichen Methoden strukturell

charakterisiert werden. Im allgemeinen wird bei Druckentlastung die Normaldruckmodifikation oder eine metastabile Zwischenphase gebildet. In diesen Fällen kann die Struktur der Hochdruckphase nur durch Beugungsexperimente unter hohem Druck bestimmt werden. Obwohl vor allem die röntgenographischen Verfahren bei hohen Drucken in den letzten Jahren weit entwickelt worden sind, bereiten Strukturbestimmungen von Hochdruckphasen auch heute noch große Schwierigkeiten. Diese rühren daher, daß die Züchtung und Untersuchung von Einkristallen unter hohem Druck nur selten gelingt. Bei der Untersuchung von Pulvern kommt zu den üblichen Einschränkungen hinzu, daß die Intensitäten der Debye-Scherrer-Interferenzen durch Textureffekte stark verfälscht sein können.

Aus den vorstehenden Bemerkungen ergeben sich die Gesichtspunkte, die für die Auswahl des eigenen Untersuchungsmaterials entscheidend waren:

1) Es sollte eine große Gruppe strukturgleicher oder zumindest strukturanaloger Verbindungen untersucht werden, innerhalb derer wichtige Parameter, wie die Atomgröße oder die Elektronegativitäten, über einen weiten Bereich variieren.

2) Alle Verbindungen sollten bei Normaldruck* strukturell genau charakterisiert sein.

---

*Im folgenden werden zur Vereinfachung die Abkürzungen ND = Normaldruck, HD = Hochdruck, ZT = Zimmertemperatur und HT = Hochtemperatur verwendet.

3) Die Struktur der Ausgangsverbindungen sollte im experimentell gut zugänglichen Druckbereich bis etwa 80 kbar Hochdruckumwandlungen erwarten lassen.

4) Die neugebildeten Hochdruckphasen sollten bei Atmosphärendruck metastabil sein, um eine eingehende Untersuchung bei Normalbedingungen zu ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Hochdruckuntersuchungen an ternären Chalkogeniden der Stöchiometrie ABX_2 (A = Cu,Ag,Tl; B = Al,Ga,In; X = S,Se,Te), die die genannten Voraussetzungen gut erfüllen. Dabei waren die Kristallstrukturen der Hochdruckphasen von besonderem Interesse.

2. Die untersuchten Verbindungen

Die untersuchten Verbindungen ABX_2 (A = Cu,Ag; B = Al,Ga,In; X = S,Se,Te) wurden erstmals von H. HAHN u. Mitarbeitern dargestellt und strukturell charakterisiert[6] (Tab. 2). In ihnen sind alle Kationen tetraedrisch durch die Anionen koordiniert. Die Strukturen können von der Zinkblendestruktur (Abb. 1a) abgeleitet werden, mit der sie die Anordnung der Anionen gemeinsam haben. Sie unterscheiden sich von ihr dadurch, daß die unterschiedlichen Kationen nicht statistisch sondern geordnet über die möglichen Kationenplätze verteilt sind. Die geordnete Verteilung der Kationen bewirkt, daß die Zinkblendezelle verdoppelt und tetragonal verzerrt wird. Abb. 1b gibt diesen Strukturtyp wieder, der nach dem $CuFeS_2$ (Chalkopyrit), bei dem er erstmalig beobachtet wurde, als Chalkopyritstruktur bezeichnet wird. Zum besseren Vergleich ist in Abb. 1 nicht die einfache, sondern die in einer Richtung verdoppelte Zinkblendezelle wiedergegeben.

Nicht alle Verbindungen der Stöchiometrie ABX_2 kristallisieren bei Normaldruck in der Chalkopyritstruktur. Wenn anstelle von Cu oder Ag einwertiges Tl eingebaut ist, werden andere Strukturtypen gefunden, in denen im Gegensatz zu den Chalkopyritphasen nicht mehr alle Kationen tetraedrisch koordiniert sind. Die Substanzen ABX_2 (A = Tl, B = Ga,In; X = S,Se,Te) wurden erstmalig in einer amerikanischen Patentschrift[7] erwähnt. Angaben über die Kristallstrukturen wurden dabei nicht gemacht. Nach H. HAHN und Mitarb.[8] kristallisieren $TlGaTe_2$, $TlInSe_2$ und $TlInTe_2$ tetragonal in einer Struktur vom TlSe-Typ. Diese Struk-

Tab. 2a Ausgangsverbindungen mit Chalkopyritstruktur

Verbindung	a(Å)	c(Å)	c/a
$CuAlS_2$	5,322	10,44	1,961
$CuAlSe_2$	5,617	10,92	1,945
$CuAlTe_2$	5,976	11,80	1,975
$CuGaS_2$	5,359	10,49	1,958
$CuGaSe_2$	5,618	11,01	1,960
$CuGaTe_2$	6,006	11,93	1,987
$CuInS_2$	5,528	11,08	2,005
$CuInTe_2$	6,161	12,36	2,006
$AgAlS_2$	5,706	10,28	1,802
$AgAlSe_2$	5,968	10,77	1,805
$AgAlTe_2$	6,309	11,85	1,878
$AgGaS_2$	5,755	10,28	1,786
$AgGaSe_2$	5,985	10,90	1,823
$AgGaTe_2$	6,301	11,96	1,897
$AgInTe_2$	6,406	12,56	1,962

Tab. 2b Ausgangsverbindungen mit TlSe-Struktur

Verbindung	a(Å)	c(Å)	c/a
$TlInSe_2$	8,038	6,834	0,850
$TlInTe_2$	8,546	7,259	0,849
$TlGaTe_2$	8,455	6,864	0,812

tur leitet sich von der Struktur des SiS_2 ab.

Die 3-wertigen B-Kationen bilden wie SiS_2 mit den Chalkogenatomen Ketten kantenverknüpfter Tetraeder. Diese Tetraederketten tragen im Gegensatz zum SiS_2 pro Einheit $(B^{III}X_2)^-$ eine negative Ladung. Diese wird von den einwertigen Kationen A^+ kompensiert. Die A-Kationen befinden sich in den Lücken, die von jeweils vier der parallel zueinander angeordneten Tetraederketten gebildet werden. Diese Lücken haben die Form quadratischer Antiprismen. Das Kation A ist also von 8 Chalkogenatomen umgeben.

Die Verbindungen $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$ und $TlInS_2$ haben nach H. HAHN u. Mitarb.[8] ebenfalls tetragonale Metrik. Die Strukturen sind allerdings noch nicht bekannt.

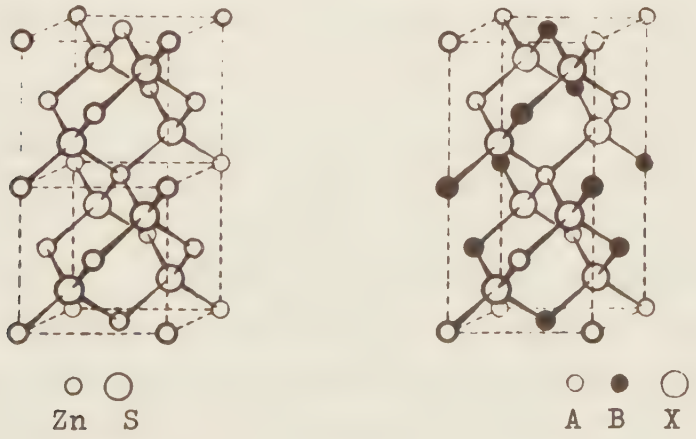


Abbildung 1 Zusammenhang zwischen Zinkblende- (1a) und Chalkopyritstruktur (1b)

3. Untersuchungsergebnisse

3.1. $AgAlS_2$

3.1.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgAlS_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Wegen der Zersetzlichkeit von Al_2S_3 an feuchter Luft erfolgt die Darstellung der ternären Al-Chalkogenide nach HAHN u. Mitarb.[6] am besten durch Reaktion eines stöchiometrischen Gemenges von Ag_2S mit Al und S, das gründlich vermischt, zu einer Tablette gepreßt und in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 900° C zur Reaktion gebracht wird.
Die eigenen Versuche zeigten, daß für die Darstellung des $AgAlS_2$-I noch zusätzliche Faktoren beachtet werden müssen:

a) Homogene Präparate werden nur dann erhalten, wenn die Ausgangssubstanzen in möglichst feinteiligem Zustand eingesetzt werden.

b) Da Ag_2S in einer S-Atmosphäre im Temperaturgefälle zur kälteren Zone transportiert wird, muß darauf geachtet werden, daß sich die Quarzglasampulle an einer Stelle konstanter Temperatur im Ofen befindet.

c) Um ein Zerfallen der Tabletten durch zu rasches Verdampfen des Schwefels beim Anheizen zu vermeiden, muß in kleinen Schritten (innerhalb von ca. 12 Stunden auf 400° C) erhitzt werden. Dann kann rascher auf 600° C geheizt werden.

d) Bei zu raschem Aufheizen des Gemenges $Ag_2S/2Al/3S$ er-

folgt bei Temperaturen um 700° C eine sehr heftige Reaktion von Al mit S, bei der große Wärmemengen freiwerden. Die Tablettenoberflächen schmelzen dabei und bilden einen dichten Überzug, während die inneren Bezirke noch nicht quantitativ reagiert haben. Auch durch sehr langes Tempern läßt sich dann keine vollständige Reaktion mehr erzielen. Außerdem wird bei der heftigen Reaktion von Al mit S die Quarzglasampulle unter Bildung von SiS_2 angegriffen.

e) Zu lange Behandlung bei 1000° C führt zur Reaktion der ternären Verbindungen mit SiO_2 unter Bildung von SiS_2.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:
Ein stöchiometrisches Gemenge von Ag_2S (purum, Fluka, sehr fein gepulvert und gesiebt), Al (99,5 %, Korngröße 70 % < 42μ, Schuchardt) und S (z.A., Schuchardt, sehr fein gepulvert) wurde sorgfältig vermischt, zu einer Tablette gepreßt und nach dem üblichen Verfahren (Anhang A1) in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Es wurde in kleinen Schritten innerhalb von 12 Stunden auf 400° C erhitzt. Dann wurde rasch auf 600° C geheizt und bei dieser Temperatur ca. 1 Woche getempert, bis im Quarzbömbchen nur noch geringe Mengen von S-Dampf zu erkennen waren. Dann erst wurde 24 Stunden auf 1000° C erhitzt und darauf noch ca. 1 Woche bei 600° C getempert.

Die so erhaltenen Präparate waren röntgenographisch und mikroskopisch homogen. Die Pulverdiagramme ließen sich tetragonal mit den Achsen a = 5,70$_7$ Å und c = 10,22 Å indizieren (Lite-

raturwerte[6]: a = 5,70$_6$ Å, c = 10,28 Å).

3.1.2. Übersicht über die Hochdruck-Versuche mit $AgAlS_2$

Die Druckversuche mit $AgAlS_2$-I wurden zunächst in der üblichen Weise, d.h. mit Probenhalteringen aus Eisen ohne Abdeckscheiben, durchgeführt (Tab. 3). Nach der Reaktion bei Drucken über 25 kbar und Temperaturen über 500° C unter Scheren traten im Pulverdiagramm neben den Reflexen der ND-Phase $AgAlS_2$-I Reflexe von elementarem Ag und einer weiteren Phase auf. Diese neuen Interferenzen konnten mit den Achsen a = 3,50 Å und c = 6,84 Å hexagonal indiziert werden.

Schließt man äußere Einflüsse aus, so kann das Entstehen von elementarem Silber nur unter gleichzeitiger Oxidation einer äquivalenten Menge Sulfidschwefel zu elementarem Schwefel erfolgen. Eine Disproportionierung des Silbers nach dem Schema $2\,Ag^{I} \longrightarrow Ag^{II} + Ag^{0}$ erscheint sehr unwahrscheinlich. Da elementarer Schwefel unter Druck im allgemeinen röntgenamorph anfällt, könnten die röntgenographischen Befunde also durch eine Zersetzungsreaktion des $AgAlS_2$-I nach dem Schema:

$$\underset{\substack{\text{Chalkopyrit-}\\\text{Phase}}}{AgAlS_2\text{-I}} \longrightarrow \underset{\substack{\textbf{hexagonale}\\\textbf{Phase}}}{Ag_{(1-x)}AlS_{2-\frac{x}{2}}} + xAg + \frac{x}{2}\,S$$

erklärt werden. Dennoch blieben einige schwerwiegende Bedenken:

a) Der Druckzerfall ternärer Chalkogenide ABX_2 führt im allgemeinen zu den binären Komponenten. Triebfeder dieser Zersetzungsreaktionen ist die Ausbildung einer sehr dichten HD-Phase A_2X. Eine Zersetzung in die Elemente ist in Über-

einstimmung mit Volumenbetrachtungen meist ungünstiger und wurde bisher noch nicht beobachtet.

b) Eine Zersetzungsreaktion von Ag_2S unter Druck in die Elemente Ag und S wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben und auch bei eigenen Versuchen nicht beobachtet.

c) Trotz zahlreicher Versuche unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen gelang es - auch bei sehr langen Versuchszeiten - nie, die hypothetische Reaktion

$$AgAlS_2\text{-I} \longrightarrow Ag_{(1-x)}AlS_{(2-\frac{x}{2})} + xAg + \frac{x}{2}\,S$$

quantitativ zu Ende zu führen.

Aus diesen Gründen mußte angenommen werden, daß bei den Versuchen mit $AgAlS_2$ durch Reaktion von Ring- oder Stempelmaterial mit der Probensubstanz eine Zersetzungsreaktion vorgetäuscht wird. Um weitere Aufschlüsse zu erhalten, wurden Druckversuche durchgeführt, bei denen das Ringmaterial variiert und Abdeckscheiben aus verschiedenen Materialien verwendet wurden (Tab. 3).

Bei Verwendung von Ringen aus entwässertem Pyrophyllit und Scheibchen aus Pt-Folie, die die Probensubstanz gegen die Stempelflächen abdeckten, gelang es, $AgAlS_2$-I quantitativ in die hexagonale Phase umzuwandeln, ohne daß elementares Ag auftrat.

Die hexagonale Phase ist bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur sehr beständig. Erst bei Temperaturen über 250° C beginnt die Rückumwandlung, die quantitativ zur Ausgangsphase

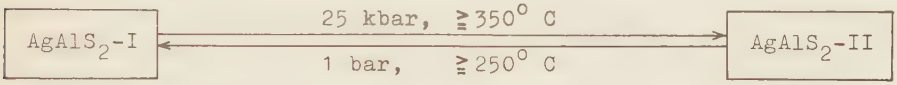
Tab. 3 Versuchsbedingungen und Ergebnisse bei der Druckbehandlung von $AgAlS_2$-I

Druck kbar	Temp. (°C)	Dauer der Druckbehandlg. (min) mit Scheren	ohne Scheren	Druck-stempel	Ring-mat.	Abdeckg.	Röntgenographisch nachgewiesene Phasen in den Reaktionsprodukten $AgAlS_2$-I	$AgAlS_2$-II	Ag
20	600	15	45	Stahl	Fe	-	++	-	(+)
25	600	15	45	Stahl	Fe	-	+	+	(+)
30	500	15	45	Stahl	Fe	-	++	-	-
25	650	15	45	Stahl	Fe	-	++	-	+
30	600	15	45	Stahl	Fe	-	+	+	(+)
25	600	45	15	Stahl	Fe	-	++	+	+
35	600	15	45	Hartmetall	Fe	-	+	++	+
40	600	15	45	Hartmetall	Ni	-	+	(+)	+
35	600	20	50	Stahl	Fe	-	++	+	+
40	600	30	30	Hartmetall	Ni	-	++	+	+
40	600	-	60	Hartmetall	Pyroph.	Ag-Folie	(+)	++	+
40	500	30	30	Stahl	Fe	Pt-Folie	+	+	(+)
40	600	-	60	Hartmetall	Pyroph.	Pt-Folie	-	++	-
40	500	-	60	Hartmetall	Pyroph.	Pt-Folie	-	++	-
40	400	-	60	Hartmetall	Pyroph.	Pt-Folie	-	++	-
40	350	-	60	Hartmetall	Pyroph.	Pt-Folie	-	++	-

++ = Hauptbestandteil
+ = Nebenbestandteil
(+) = Spuren
- = nicht nachweisbar

$AgAlS_2$-I mit Chalkopyritstruktur führt. Damit ist erwiesen, daß es sich bei der hexagonalen Phase um eine HD-Modifikation des $AgAlS_2$ (=$AgAlS_2$-II) handelt und die Bildung von elementarem Ag auf Reaktion von $AgAlS_2$ mit dem Stempel- oder Ringmaterial zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse aller durchgeführten Druck- und Temperversuche sind in Tab. 3 wiedergegeben. Sie lassen sich in folgendem Reaktionsschema zusammenfassen:



Bei Verwendung von Fe- oder Ni-Ringen und ohne Probenabdeckung läuft gleichzeitig eine Konkurrenzreaktion ab, bei der Ag^I durch Fe, Ni, Cr oder Co (Hartmetallstempel) reduziert wird. Diese Konkurrenzreaktion gewinnt mit steigender Temperatur an Gewicht. Die Menge des gebildeten $AgAlS_2$-II scheint mit der Menge des reduzierten Ag in Zusammenhang zu stehen: Je weniger Ag abgeschieden wurde, desto mehr HD-Phase ließ sich röntgenographisch nachweisen. Der röntgenographische Nachweis von Eisen-, Nickel- oder Kobaltsulfiden war dagegen nicht eindeutig zu erbringen. Nur in zwei Fällen traten wenige intensitätsschwache Reflexe auf, die auf Ni_2S_3 hindeuteten.
Nach allen Versuchen, bei denen unter Druck Ag reduziert wurde, ließ sich neben der hexagonalen HD-Phase auch unverändertes $AgAlS_2$-I nachweisen. Da die Behandlung von $AgAlS_2$-I unter den gleichen p,T-Bedingungen im Pyrophyllitring zu quantitativer Umwandlung führte, erhebt sich die Frage, worauf dieses unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist.

Nachdem eigene Untersuchungen gezeigt haben (vgl. Kapitel 3.6, 3.7, 3.8), daß Defektphasen, die einen Unterschuß der Komponente A_2X aufweisen, unter Druck stabiler sein können als die stöchiometrischen Phasen ABX_2, könnte die Druckstabilität von tetragonalem "$AgAlS_2$" nach der Reduktion von Ag auf die Ausbildung einer derartigen Defektphase zurückzuführen sein. Nach H. HAHN et al.[6] kann jedoch ein derartiger Unterschuß von Ag_2S im $AgAlS_2$-I nicht auftreten, da $AgAlS_2$-I eine sehr kleine Phasenbreite hat. Die unvollständige Umwandlung von $AgAlS_2$-I nach teilweiser Reduktion von Ag_2S läßt sich dagegen durch die Annahme erklären, daß zumindest ein Teil des reduzierten Ag_2S durch Sulfide des Ni, Fe oder Co ersetzt wird, und die so entstehende quarternäre Phase sich nicht mehr in $AgAlS_2$-II umwandelt. Der Einbau von Ni oder Fe in $AgAlS_2$-II scheint also nicht möglich zu sein.

3.1.3. Die Hochdruck-Phase $AgAlS_2$-II

3.1.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Wie bereits beschrieben, wurde bei 40 kbar und Temperaturen zwischen 350° C und 600° C reines $AgAlS_2$-II erhalten, wenn als Ringmaterial entwässerter Pyrophyllit verwendet und die Probe mit Pt-Folie gegen die Stempelflächen abgedeckt wurde. Bei Verwendung von Pyrophyllitringen konnte allerdings nicht geschert werden.

Das Debye-Scherrer-Diagramm von $AgAlS_2$-II läßt sich mit den Achsen a = 3,50 Å und c = 6,84 Å hexagonal indizieren (Tab.C.1.

Eine systematische Auslöschung tritt nicht auf.

Die Größe der Achsen beschränkt die Zahl der Anionen in der Elementarzelle aus räumlichen Gründen auf 2. Damit läßt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle auf 1 festlegen. Für Z = 1 berechnet sich die Dichtezunahme bei der Umwandlung von $AgAlS_2$-I in $AgAlS_2$-II zu 15,0 %.

3.1.3.2. Strukturbestimmung

In der Elementarzelle des $AgAlS_2$-II waren 2 S-Atome und je ein Ag- und Al-Atom zu lokalisieren. Statistische Verteilung der Kationen konnte wegen der sehr unterschiedlichen Atomgrößen ausgeschlossen werden. Damit kamen für die Beschreibung des $AgAlS_2$-II nur Raumgruppen infrage, die 1-zählige oder $\bar{1}$- und 2-zählige Punktlagen aufweisen.

Diese Raumgruppen sind:
$P3 - C_3^1$, $P\bar{3} - C_{3i}^1$, $P312 - D_3^1$, $P321 - D_3^2$, $P3m1 - C_{3v}^1$,
$P31m - C_{3v}^2$, $P\bar{3}1m - D_{3d}^1$, $P\bar{3}m1 - D_{3d}^3$,
$P6 - C_6^1$, $P\bar{6} - C_{3h}^1$, $P6/m - C_{6h}^1$, $P622 - D_6^1$, $P6mm - C_{6v}^1$,
$P\bar{6}m2 - D_{3h}^1$, $P\bar{6}2m - D_{3h}^3$, $P6/mmm - D_{6h}^1$.

In diesen Raumgruppen gibt es folgende 2-zählige und 1-zählige Punktlagen:

2-zählige Punktlagen

$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}$; $0\ 0\ z$, $0\ 0\ \bar{z}$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$, $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}$;

$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0$;

1-zählige Punktlagen

$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$; $0\ 0\ z$; $0\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ 0\ 0$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0$.

Diese Punktlagen sind jedoch nicht alle für die Beschreibung von $AgAlS_2$-II geeignet.

Berücksichtigt man den Raumbedarf eines S-Atoms, so lassen sich 2-zählige Punktlagen (oder entsprechende Kombinationen 1-zähliger Punktlagen) mit den Koordinaten:

$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0$;

ausschließen, da sie zu S-S-Abständen von $\frac{a}{3}\sqrt{3} = 2{,}05$ Å führen würden. Aufgrund des kurzen Abstands wurden diese Punktlagen auch zur Lokalisierung der Kationen nicht herangezogen.

Die übrigen 2-zähligen Punktlagen oder Kombinationen von zwei 1-zähligen Punktlagen lassen für die S-Atome nur noch zwei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten zu:

Modell A

2 S-Ionen haben gleiche x- und y-Parameter, aber verschiedene z-Parameter, z.B.:

2 S in $0\ 0\ z$, $0\ 0\ \bar{z}$, $z = \frac{1}{4}$.

Eine derartige Anordnung führt zu einem Anionengitter mit Schichtfolge |AA|A.. . Als Plätze für Kationen stehen trigonale Prismen und lineare Koordination durch je 2 Anionen zur Verfügung.

Modell B

2 S-Ionen haben verschiedene x-, y- und z-Parameter, z.B.:

2 S in $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}$, $z = \frac{1}{4}$.

Eine Besetzung dieser oder entsprechender Kombinationen 1-zähliger Punktlagen führt zu einem Anionengitter mit der Schichtfolge |AB|A... . Für die Kationen stehen Oktaeder- und Tetraederlücken zur Verfügung.

In den Tab. 4 und 5 sind die R-Werte der Intensitätsrechnungen für die beiden Anionengitter A und B mit den jeweils möglichen Kationenverteilungen wiedergegeben. Eine Vertauschung der in Tab. 4 und Tab. 5 angegebenen Punktlagen oder Wahl anderer Schwefelparameter unter Beibehaltung der Schichtfolgen |AA|A... bzw. |AB|A... ergibt keine neuen Möglichkeiten; es wird lediglich der Koordinatenursprung verschoben.

Aus den Tab. 4 und 5 geht hervor, daß sich allein anhand der R-Werte keine sichere Entscheidung zugunsten eines der vorgeschlagenen Strukturmodelle treffen ließ. Es mußte also nach zusätzlichen Kriterien gesucht werden, um zu entscheiden, welche Schichtfolge das Anionengitter hat und wie die Kationen verteilt sind. Als ein solches Kriterium können die berechneten Intensitäten der (h00)-Reflexe gelten, da diese nur von der Abfolge der Anionen- und Kationenschichten, nicht aber von deren z-Parameter abhängen.

In Tab. 6 sind für die 5 Modelle mit den besten R-Werten die beobachteten Intensitäten IOBS mit den berechneten Intensitäten ISUM der Reflexe (100) und (200) verglichen. Als Standard für die Intensitätsverhältnisse diente dabei der Reflex (101), der von allen beobachteten Reflexen die stärkste Intensität hat.

Tab. 4 Strukturmodelle für $AgAlS_2$-II

A. Anionen-Schichtfolge |AA|A... (2 S in $\pm$ (0 0 z) mit $z = \frac{1}{4}$)

Modell	Koordinationspolyeder um Ag Trig.Prisma	Hantel	Koordinationspolyeder um Al Trig. Prisma	R-Wert
	1 Ag in	1 Ag in	1 Al in	
A I	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0,$	-	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	0,559
A II	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0,$	-	$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2},$	0,436
A III	-	0 0 0,	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	0,618

Tab. 5 Strukturmodelle für $AgAlS_2$-II

B. Anionen-Schichtfolge |AB|A... (2 S in $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z_1$ und $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_2$ mit $z_1 = \frac{1}{4}$ und $z_2 = \frac{3}{4}$)

Modell	Koordinationspolyeder um Ag Oktaeder	Tetraeder	Koordinationspolyeder um Al Oktaeder	Tetraeder	R-Wert
	1 Ag in	1 Ag in	1 Al in	1 Al in	
B I	0 0 0,	-	0 0 $\frac{1}{2}$,	-	0,477
B II	0 0 0,	-	-	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	0,458
B III	-	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	0 0 0,	-	0,438
B IV	-	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	-	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0,$	0,476
B V	-	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	-	$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0,$	0,518

Tab. 6 Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten der Interferenzen (100), (200) und (101)

Modell	A II	B I	B III	B V	B II	
Schichtfolge der S-Atome	|AA|A...	|AB|A...	|AB|A...	|CB|A...	|AB|C...	
Ag in	trig. Prisma	Okt.	Tetr.	Tetr.	Okt.	
Al in	trig. Prisma	Okt.	Okt.	Tetr.	Tetr.	
R-Wert	0,436	0,477	0,436	0,476	0,458	
hkl	ISUM	ISUM	ISUM	ISUM	ISUM	IOBS
100	105	264	210	252	70	301
200	13	36	24	29	10	43
101	479	479	479	479	479	479

Aus Tab. 6 geht klar hervor, daß die Modelle **A II und B II** wegen der schlechten Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten der (h00)-Reflexe ausgeschlossen werden können.

Um festzustellen, welche der verbleibenden Möglichkeiten B I, B III und B V im $AgAlS_2$-II realisiert ist, mußten weitere Intensitätsrechnungen durchgeführt werden. Hierbei wirkte sich erschwerend aus, daß die (00l)-Interferenzen durch Texturerscheinungen beeinflusst waren. Die Verfeinerung der Modelle mußte daher zunächst für (00l)-Interferenzen und die übrigen Interferenzen getrennt erfolgen. Bei abwechselnder Variation der in Tab. 4 und 5 angegebenen Parameter in Schritten von 0,005 zeigte sich, daß bei den (h00)-, (h0l)-, (hhl)- und (hkl)-Reflexen nur mit dem nicht

zentrosymmetrischen Modell B III eine entscheidende Verbesserung des R-Wertes zu erreichen war. Die Modelle B I und B V ließen sich nicht unter einen R-Wert von 30 % bringen.

Die Verfeinerung mit den (00l)-Reflexen allein führte dagegen in allen drei Fällen zu R-Wert-Minima bei den gleichen z-Parametern.

Eine weitere Stütze für die Richtigkeit des Modells B III war die Tatsache, daß nur mit diesem die Verfeinerung mit allen Reflexen und die Verfeinerung allein mit den (00l)-Reflexen bei fast gleichen Parametern zu deutlichen Minima der R-Werte führten (Tab. 7).

Tab. 7 Parameter aus der ersten Verfeinerung des Strukturmodells B III

(00l)-Reflexe		(h00)-, (h0l)-, (hhl)-, (hkl)-Reflexe	
$z_{S(I)}$	= 0,182	$z_{S(I)}$	= 0,186
$z_{S(II)} = -z_{S(I)}$	= 0,818	$z_{S(II)} = -z_{S(I)}$	= 0,814
z_{Ag}	= 0,543	z_{Ag}	= 0,546
z_{Al}	= 0,000	z_{Al}	= 0,000
R-Wert	0,042	R-Wert	0,182

Daraufhin wurden die Intensitäten der (00l)-Serie aufgrund der berechneten Werte an die Intensitäten der übrigen Reflexe angeglichen, um die Textureffekte zu eliminieren, und eine Absorptionskorrektur ($\mu \cdot r = 2,5$) durchgeführt.

Mit den so erhaltenen, in bezug auf Textur und Absorption korrigierten Intensitäten wurden die Parameter von Ag und S noch einmal verfeinert (Tab. Anh. C.2.). Diese letzte Verfeinerung führte zu den in Tab. 8 angegebenen Parametern. Damit kamen für die Beschreibung von $AgAlS_2$-II nur noch die Raumgruppen P3 - C_3^1 und P3m1 - C_{3v}^1 infrage.

Eine Verschiebung von Al aus 0,0,0 in z-Richtung ergab immer eine merkliche Verschlechterung des R-Wertes, wenn nicht gleichzeitig eine S-Schicht so verschoben wurde, daß sich Al wieder im Oktaedermittelpunkt befand: Unter diesen Umständen erschien es sinnvoll, Al in 0,0,0 zu belassen und für die S-Parameter $z_2 = -z_1$ zu wählen.

3.1.3.3. Strukturbeschreibung

Die S-Ionen im $AgAlS_2$-II sind in Schichten senkrecht zur hexagonalen c-Achse angeordnet. Die Schichtfolge ist wie in einer hexagonal dichtesten Packung |AB|AB ... .
Da die Abstände A-B und B-A in Richtung der Schichtnormalen stark unterschiedlich sind (A-B = 4,30 Å, B-A = 2,54 Å) werden nur zwischen den Schichten B-A Oktaederlücken und Tetraederlücken, zwischen den Schichten A-B jedoch trigonale Antiprismen und Tetraederlücken gebildet. Die Kationen im $AgAlS_2$-II sind geordnet auf die Gitterplätze verteilt, und zwar so, daß abwechselnd alle Oktaederplätze des Schichtzwischenraumes B-A von Aluminium und die Hälfte aller Tetraederplätze des Schichtzwischenraumes A-B von Silber besetzt werden (Abb. 2). Die Al-Atome liegen im Mittelpunkt eines

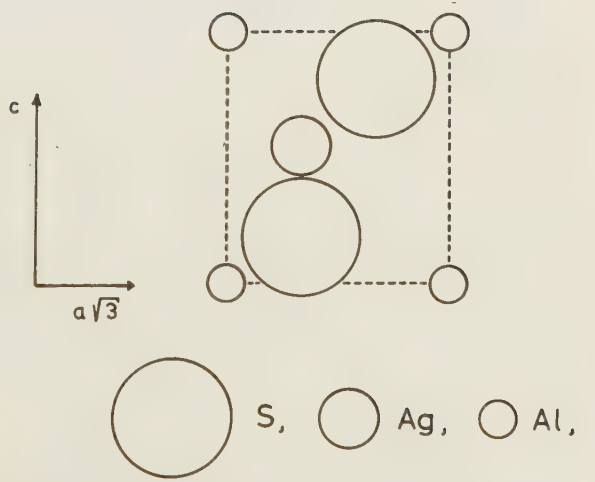


Abbildung 2a Schnitt durch die Elementarzelle von $AgAlS_2$-II (110-Ebene)

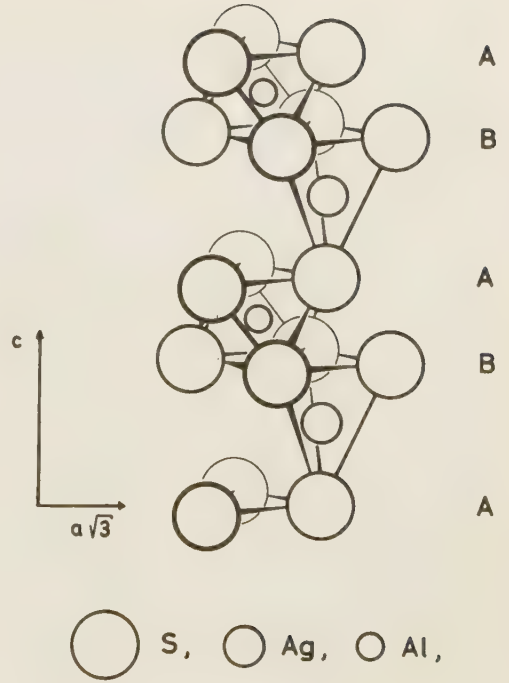


Abbildung 2b Verknüpfung der AlS_6-Oktaeder und AgS_4-Tetraeder im $AgAlS_2$-II

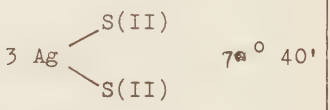
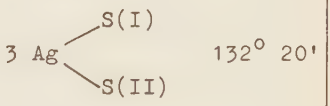
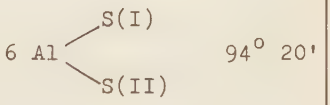
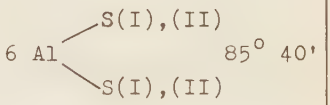
Tab. 8 Kristallographische Daten von $AgAlS_2$-II

Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	P3m1 - C_{3v}^1 (P3 - C_3^1)
Achsen:	a = 3,50 ± 0,01 Å c = 6,84 ± 0,02 Å
Achsverhältnis:	c/a = 1,954
Volumen der Elementarzelle:	V = 72,6 $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	1
Dichte (röntg.)	$\rho = 4{,}55_1$ g/cm^3
Punktlagen:	
Ag:	1 Ag in 1b $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}$ z, z = 0,545
Al:	1 Al in 1a 0 0 z, z = 0
S:	1 S(I) in 1b $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}$ z, z = 0,186 1 S(II) in 1c $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}$ z, z = 0,814
R-Wert:	0,083

recht regelmäßigen Oktaeders, dessen Kantenlängen 3,50 Å und 3,25 Å betragen. Trotz der geringen Verzerrung tritt nur eine Bindungslänge Al-S auf. Diese entspricht mit 2,39 Å gut den in anderen HD-Phasen gefundenen Werten[9]. Bemerkenswert ist, daß die Ag-Atome sich nicht im geometrischen Mittelpunkt des Schwefel-Tetraeders befinden. Es treten 1 kurzer und 3 lange Ag-S-Abstände auf (Tab. 9). Die direkte Opposition Ag-S in Richtung der c-Achse bewirkt die Aufweitung des von Ag besetzten Anionenschichtpakets in Richtung der Schichtnormalen. Der große Platzbedarf der Tetraederschicht erklärt auch, warum das Achsverhältnis c/a = 1,954 des $AgAlS_2$-II deutlich größer ist als in hexagonalen Verbindungen mit Anionenschichtfolge |AB|AB ... und NiAs-Struktur, in denen nur Oktaederlücken besetzt sind. Wie die Kationen sind auch die Anionen zur Hälfte oktaedrisch und zur Hälfte tetraedrisch koordiniert. S(I) ist von 3 Al + 1 Ag und S(II) von 3 Al + 3 Ag umgeben.

In Tab. 9 sind die Atomabstände und Valenzwinkel im $AgAlS_2$-II zusammengefaßt:

Tab. 9 Atomabstände und Valenzwinkel im $AgAlS_2$-II

Atomabstände in Å	Valenzwinkel in °
Al - 3 S(I) = 2,39	
Al - 3 S(II) = 2,39	
Ag - 3 S(II) = 2,74	
Ag - 1 S(I) = 2,46	
S(I) - 3 S(II) = 3,25	
S(I) - 3 S(II) = 4,75	
Ag - 3 Al = 4,24	
Ag - 3 Al = 3,71	
Ag - 6 Ag Al - 6 Al S(I) - 6 S(I) S(II)-6 S(II) } = 3,50	

3.2. $CuAlS_2$

3.2.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $CuAlS_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Bei der Darstellung der ternären Aluminiumchalkogenide waren besondere Gesichtspunkte zu beachten, auf die schon in Kap. 3.1.1. ausführlich eingegangen wurde. Für die Präparation von $CuAlS_2$-I wurde ein stöchiometrisches Gemenge von Cu (elektrol., gepulvert, Merck), Al (99,5 %, Korngröße 70 % $< 42\,\mu$, Schuchardt) und S (z.A., Schuchardt) sorgfältig vermischt, zu einer Tablette gepreßt und in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen.
Nach vorsichtigem Aufheizen auf 400° C (innerhalb von ca. 10 h) wurde die Temperatur schrittweise auf 950° C erhöht. Die Reaktionszeiten bei den jeweiligen Temperaturen sind in Tab. 10 wiedergegeben.

Tab. 10 Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von $CuAlS_2$-I

Temperatur (° C)	Reaktionsdauer (h)
500	24
600 - 750	6
950	18
750	216

Schließlich wurde noch 9 Tage bei 750° C getempert. Die erhaltenen Präparate waren mikroskopisch und röntgenographisch homogen. Die Debye-Scherrer-Diagramme ließen sich tetragonal indizieren. Die Achsen betrugen $a = 5{,}32_8$ Å, $c = 10{,}41$ Å

(Lit.Werte[6]: a = $5{,}32_2$ Å, c = $10{,}4_4$ Å).

3.2.2. Übersicht über die Druckversuche mit $CuAlS_2$

Im Druckbereich bis 45 kbar zeigte $CuAlS_2$ keine Reaktion. Das $CuAlS_2$-I blieb unverändert.

Nach Druckbehandlung bei 50 - 60 kbar unter Scheren und Temperaturen von 600° C traten in den Pulverdiagrammen neben $CuAlS_2$-I neue Interferenzen auf. Die sehr linienreichen Diagramme waren nur schwer zu deuten. Neben $CuAlS_2$-I traten noch drei weitere Komponenten auf:

Komponente a: Etwa 20 Reflexe entsprachen in ihrer Abfolge und ihren Intensitäten weitgehend dem orthorhombischen $Cu_{1,96}S$ (Djurleite).

Komponente b: Die Intensitäten und die Abfolge von weiteren 15 Reflexen deuteten darauf hin, daß die Komponente b Spinellstruktur hat (a = 9,95 Å).

Komponente x: Daneben traten auch die Reflexe einer vierten Phase mit meist nur schwacher Intensität auf. Eine sichere Indizierung dieser Reflexe war wegen ihrer geringen Zahl nicht möglich. Da die Reindarstellung dieser Phase nicht gelang, muß offen bleiben, ob es sich um eine ternäre HD-Phase des $CuAlS_2$ oder um eine bisher noch unbekannte HD-Modifikation von Kupfersulfid handelt.

Nach Druckbehandlung bei 80 kbar und 600° C waren nur noch die Interferenzen der Komponenten a und b zu beobachten. Nun zeigte sich deutlich, daß Komponente b eine Reflex- und In-

tensitätsabfolge aufweist, die für Pulveraufnahmen von Spinellen charakteristisch ist (Tab. Anh. C.3.).

$CuAlS_2$-I zersetzt sich also bei 80 kbar und 600° C nach dem Schema:

$$CuAlS_2\text{-I} \longrightarrow \underset{\substack{\text{(Djurleite,}\\ Cu_{1,96}S)}}{x\text{"}Cu_2S\text{"}} + \underset{\substack{\text{Phase mit}\\ \text{Spinellstruktur}}}{Cu_{1-2x}AlS_{2-x}}$$

3.2.3. Die Spinellphase $Cu_{1-2x}AlS_{2-x}$

3.2.3.1. Zusammensetzung

Die Ausbildung einer Spinellphase ist an sehr enge stöchiometrische Grenzen gebunden. Im Spinellgitter, dessen Elementarzelle 32 Anionen enthält, sind 24 Kationen zu lokalisieren. Von diesen besetzen 8 Tetraeder- und 16 Oktaederlücken. Während zu größeren Kationengehalten hin keine Phasenbreite besteht, treten Defizite im Kationenteilgitter relativ häufig auf. Damit blieb im $Cu_{1-2x}AlS_{2-x}$ nur ein sehr geringer Spielraum für die Stöchiometrie: $0,4 \leqq x \leqq 0,5$. Eine vollständige Besetzung aller Spinell-Kationenplätze wird für $x = 0,4$ bei einer Stöchiometrie $Cu_{0,5}Al_{2,5}S_4$ erreicht. Für $x = 0,5$ erhält man dagegen vollständige Zersetzung von $CuAlS_2$ in "Cu_2S" und Al_2S_3 mit Spinellstruktur.

Eine einfache Volumenbetrachtung zeigt (Tab. 11), daß die vollständige Zersetzung in die binären Komponenten unter Druck weniger günstig ist als eine Zersetzung, die zur Stöchiometrie $Cu_{0,5}Al_{2,5}S_4$ führt. Da ein Spinell $Cu_{0,5}Al_{2,5}S_4$ ($CuAl_5S_8$) auch schon bei Normaldruck dargestellt werden konnte[10], kann

angenommen werden, daß unter Druck ebenfalls ein Spinell dieser Stöchiometrie gebildet wird.

Tab. 11 Relative Volumenänderungen für verschiedene Zersetzungsreaktionen des $CuAlS_2$

x	Reaktionsprodukte	$\frac{\Delta V}{V_o}$
0,4	$CuAl_5S_8$ + HD-"Cu_2S"	9,0 %
0,5	HD-Al_2S_3 + HD-"Cu_2S"	7,1 %

Damit ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

5 $CuAlS_2$-I
Chalkopyrit-Typ
$a = 5{,}32_2$ Å
$c = 10{,}4_4$ Å
$c/a = 1{,}96_1$

80 kbar, 600° C →

2 "Cu_2S" + $CuAl_5S_8$
Djurleite Spinellphase
$a \neq 9{,}95$ Å

3.2.3.2. Intensitätsrechnungen für $CuAl_5S_8$

Die Spinellstruktur wird in der Raumgruppe Fd3m - O_h^7 beschrieben. Die 32 Anionen besetzen die Punktlage 32e:

$$x,x,x$$
$$x,\bar{x},\bar{x}\ (\partial)$$
$$\tfrac{1}{4}-x,\tfrac{1}{4}-x,\tfrac{1}{4}-x$$
$$\tfrac{1}{4}-x,\tfrac{1}{4}+x,\tfrac{1}{4}+x\ (\partial)$$
$$+\ (0,0,0;\ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\ (\partial)\ ).$$

16 Oktaederlücken werden von der Punktlage 16d beschrieben:

$$\tfrac{5}{8},\tfrac{5}{8},\tfrac{5}{8}$$
$$\tfrac{5}{8},\tfrac{7}{8},\tfrac{7}{8}\ (\partial)$$
$$+\ (0,0,0;\ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\ (\partial)\ ).$$

Die 8 Tetraederlücken liegen in Punktlage 8a:

$$0,0,0$$
$$\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}$$
$$+ \quad (0,0,0;\ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\ (\partial)\ ).$$

Für $CuAl_5S_8$ ergeben sich damit zwei Grenzfälle für die Kationenverteilung:

Modell A

4 Cu- und 4 Al-Atome besetzen statistisch die 8 Tetraederlücken, 16 Al-Atome die 16 Oktaederlücken.

Modell B

8 Al-Atome besetzen die 8 Tetraederlücken, 4 Cu-Atome und 12 Al-Atome statistisch die 16 Oktaederlücken.

Da nur 12 Spinellinterferenzen nicht durch Koinzidenzen mit Reflexen von "Cu_2S" verfälscht wurden, konnte der Parameter x der S-Atome nur grob in Schritten von 0,005 verfeinert werden. Er wurde im Bereich 0,375 - 0,400 variiert. Die Tab. 12 und 13 geben die R-Werte für die durchgeführten Intensitätsrechnungen wieder. Sie wurden durch Vergleich der unkorrigierten beobachteten mit den berechneten Intensitäten erhalten.

Tab. 12 R-Werte bei Variation des Parameters x für Modell A (Cu in Tetraederlücken)

x	0,375	0,380	0,385	0,390	0,395	0,400
R-Wert	0,198	0,181	0,217	0,287	0,379	0,497

Tab. 13 R-Werte bei Variation des Parameters x für Modell B (Cu in Oktaederlücken)

x	0,375	0,380	0,385	0,390	0,395	0,400
R-Wert	0,311	0,288	0,298	0,335	0,388	0,439

Durch die Intensitätsrechnungen wurde bestätigt, daß die Cu-Atome im $CuAl_5S_8$ tetraedrisch koordiniert sind. Für den Parameter der S-Atome ergab sich der Wert x = 0,380. Dieser weicht geringfügig von den Literaturdaten ab. Die resultierenden Bindungslängen sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Die beobachteten und berechneten Intensitäten werden in Tab. Anh.C.4. verglichen.

Tab. 14 Kristallographische Daten von $CuAl_5S_8$

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fd3m - O_h^7$
Achsen:	$a = 9{,}95$ Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 985{,}07$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	4
Dichte (röntg.):	$\varrho = 3{,}06$ g/cm^3
Punktlagen:	
4 Cu + 4 Al stat. in	8a: 0,0,0 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ (+0,0,0; 0,$\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (a))
16 Al in	16d: $\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$ $\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$ (a) (+0,0,0; 0,$\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (a))
32 S in	32e: x,x,x $x,\bar{x},\bar{x}$ (a) $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x$ $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+x$ (a) (+0,0,0; 0,$\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (a)) x = 0,380
Atomabstände:	
Cu(Al) - 4S	2,24 Å
Al - 6S	2,44 Å
Cu - $Al_{tetr.}$ ($Cu_{tetr.}$)	4,31 Å
$Cu(Al)_{tetr.}$ - $Al_{okt.}$	4,12 Å
$Al_{okt.}$ - $Al_{okt.}$	3,52 Å

3.3. $CuAlSe_2$

3.3.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $CuAlSe_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Ein stöchiometrisches Gemenge von Cu (elektrolyt., gepulvert, Merck), Al (99,5 %, Korngröße 70 %< 42 μ , Schuchardt) und Se (99,999 %, gepulvert, Schuchardt) wurde sorgfältig vermischt, zu einer Tablette gepreßt und in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen (siehe auch Kap. 3.1.1.).
Nach vorsichtigem Aufheizen auf 400° C (ca. 10 h) wurde die Temperatur schrittweise weiter erhöht. Tab. 15 gibt die Reaktionszeiten bei den jeweiligen Temperaturen wieder.

Tab. 15 Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von $CuAlSe_2$-I

Temperatur (° C)	Reaktionsdauer (h)
400	48
700	10
950 - 1000	12
600	72

Anschließend wurde noch 3 Tage bei 600° C getempert. Die erhaltenen Präparate waren mikroskopisch und röntgenographisch homogen. Sie ließen sich tetragonal mit den Achsen $a = 5{,}58_6$ Å, $c = 10{,}94$ Å indizieren (Lit. Werte[6]: $a = 5{,}61_7$ Å, $c = 10{,}9_2$ Å).

3.3.2. Übersicht über die Druckversuche mit $CuAlSe_2$

Das Druckverhalten von $CuAlSe_2$ ist dem von $CuAlS_2$ sehr ähnlich. Im Druckbereich bis ca. 45 kbar zeigte sich keine Reaktion.

Nach Druckbehandlung bei 50 kbar und 600° C traten in den Pulverdiagrammen neben den Reflexen von $CuAlSe_2$-I zusätzliche Interferenzen auf. Erst Druckversuche bei 60 kbar und 600° C führten zu quantitativer Reaktion. Die Indizierung der erhaltenen Diagramme ergab, daß sich $CuAlSe_2$-I unter Druck in zwei Komponenten zersetzt:

Komponente a ist kubisch-flächenzentriert und hat eine Gitterkonstante von a = 5,75 Å. Diese Gitterkonstante und die Abfolge der Intensitäten zeigen, daß es sich um die kubische HT-Modifikation von Cu_2Se handelt.

Komponente b ist kubisch-flächenzentriert mit a = 10,53 Å. Der Wert für die Gitterkonstante und die Abfolge der Intensitäten deuten darauf hin, daß Komponente b Spinellstruktur hat (Tab. Anh. C.5.).

Unter hohen Drucken zersetzt sich $CuAlSe_2$-I wie $CuAlS_2$-I nach dem Schema:

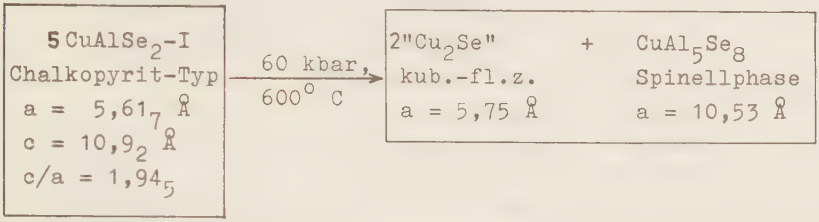
$$CuAlSe_2\text{-I} \longrightarrow \underset{\text{HT-Modifikation}}{xCu_2Se} + \underset{\text{HD-Spinell}}{Cu_{1-2x}AlSe_{2-x}}\cdot$$

Wie schon in Kap. 3.2.3.1. erwähnt wurde, kann x bei Ausbildung einer Phase mit Spinellstruktur nur im Bereich von 0,4 - 0,5 liegen. Volumenbetrachtungen (Tab. 16) zeigten, daß die Druckzersetzung zu einer Stöchiometrie $CuAl_5Se_8$ mit dem größten Volumengewinn verbunden und deshalb am wahrscheinlichsten ist.

Tab. 16 Relative Volumenänderungen für verschiedene Zersetzungsreaktionen des $CuAlSe_2$

x	Reaktionsprodukte	$\frac{\Delta V}{V_o}$
0,4	$CuAl_5Se_8$ + HT-Cu_2Se	9,4 %
0,5	HD-Al_2Se_3 + HT-Cu_2Se	8,3 %

Das Verhalten von $CuAlSe_2$ unter hohen Drucken läßt sich also mit folgendem Reaktionsschema wiedergeben:



Im Gegensatz zu $CuAl_5S_8$ wurde $CuAl_5Se_8$ in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Die Frage, ob es sich bei der aufgefundenen Spinellphase um eine echte HD-Modifikation handelt, oder ob ihre Darstellung auch bei Normaldruck möglich ist, muß noch offen bleiben. Die Beobachtung, daß nach dem Abschrecken der Reaktionsprodukte auf Normalbedingungen die HT-Modifikation von Kupferselenid erhalten wurde, deutet darauf hin, daß auch hier wie beim "Cu_2S" Abweichungen von der Stöchiometrie Cu_2Se vorliegen[11, 72, 73].

3.3.3. Intensitätsrechnungen für $CuAl_5Se_8$

Wie für $CuAl_5S_8$ sind auch für $CuAl_5Se_8$ mehrere Möglichkeiten für die Verteilung der Kationen Cu und Al auf den Punktlagen 16d und 8a denkbar. Deshalb wurde der Parameter x der S-Atome für die theoretisch möglichen Grenzfälle von Kationenverteilungen in Schritten von 0,005 variiert.

Modell A

4 Cu- und 4 Al-Atome besetzen statistisch die 8 Tetraederlücken (Punktlage 8a), 16 Al-Atome sind in den Oktaederlücken (Punktlage 16d) lokalisiert.

Modell B

8 Al-Atome besetzen die 8 Tetraederlücken (Punktlage 8a),

4 Cu- und 12 Al-Atome statistisch die 16 Oktaederlücken (Punktlage 16d).

Für die Rechnungen wurden die unkorrigierten Intensitäten herangezogen. Aufgrund der durchgeführten Intensitätsrechnungen kann Modell B ausgeschlossen werden (Tab. 17, 18). Für Modell A wurde dagegen bei einem Parameter x = 0,390 ein R-Wert-Minimum von 0,169 erhalten (Tab. Anh.C.6.).

Tab. 17 R-Werte bei Variation des Parameters x für Modell A (Cu in Tetraederlücken)

x	0,375	0,380	0,385	0,390	0,395	0,400
R-Wert	0,375	0,326	0,210	0,169	0,207	0,377

Tab. 18 R-Werte bei Variation des Parameters x für Modell B (Cu in Oktaederlücken)

x	0,375	0,380	0,385	0,390	0,395	0,400
R-Wert	0,301	0,278	0,288	0,325	0,378	0,429

Die kristallographischen Daten von $CuAl_5Se_8$ sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

Tab. 19 Kristallographische Daten von $CuAl_5Se_8$

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fd3m - O_h^7$
Achsen:	$a = 10{,}53$ Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 1167{,}6$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	4
Dichte (röntg.):	$\varrho = 4{,}71$ g/cm^3
Punktlagen:	
4 Cu + 4 Al stat. in	8a: 0,0,0 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ (+0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (∂))
16 Al in	16d: $\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$ $\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$ (∂) (+0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (∂))
32 Se in	32e: x,x,x $x,\bar{x},\bar{x}$ (∂) $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x$ $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+x$ (∂) (+0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ (∂)) $x = 0{,}390$
Atomabstände:	
Cu(Al) - 4Se	2,55 Å
Al - 6Se	2,47 Å
Cu - $Al(Cu)_{tetr.}$	4,56 Å
$Cu(Al)_{tetr.}$ - $Al_{okt.}$	4,36 Å
$Al_{okt.}$ - $Al_{okt.}$	3,72 Å

3.4. $TlInS_2$

3.4.1. Darstellung von $TlInS_2$-I und röntgenographische Charakterisierung

Ein stöchiometrisches Gemenge von Tl (99,99 %, Stangen, Schuchardt), In (99,99 %, Stücke, Schuchardt) und S (z.A., Schuchardt) wurde in einer evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampulle vorsichtig zum Schmelzen gebracht und anschließend bei 650° C sieben Tage lang getempert. Darauf wurde mit Wasser abgeschreckt.
Das Debye-Scherrer-Diagramm des so dargestellten Präparates ließ sich mit den in der Literatur[8] angegebenen Achsen tetragonal indizieren. Es muß jedoch offen bleiben, ob das erhaltene Präparat mit der von HAHN und WELLMANN[8] beschriebenen Phase identisch ist, da diese Autoren keine näheren Angaben über die beobachteten Interferenzen machen.

Bei einer eigenen Indizierung wurden Achsen erhalten, die mit a = 7,60 Å und C = 29,60 Å etwas von den Literaturwerten[8] abweichen. Da Einkristalle von $TlInS_2$-I bisher noch nicht erhalten werden konnten, kann eine eindeutige Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Elementarzelle nicht getroffen werden. Eine Kristallstrukturbestimmung der ND-Phase $TlInS_2$-I lag nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

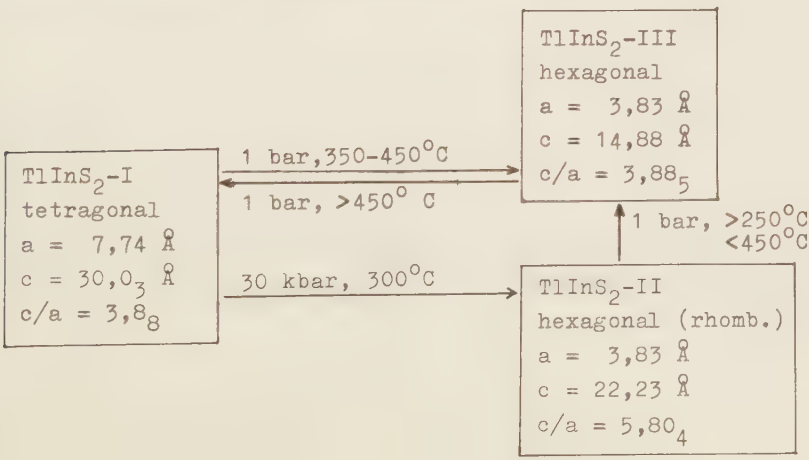
Das tetragonale $TlInS_2$ ($TlInS_2$-I) ist nach HAHN und WELLMANN[8] eine HT-Modifikation und nur bei Temperaturen über 500° C beständig. Bei tieferen Temperaturen soll eine zweite Modifikation auftreten, deren "kompliziertes Röntgendiagramm" von den Autoren nicht indiziert werden konnte. Die von HAHN und WELLMANN[8]

bestimmte Dichte der Tieftemperaturmodifikation ist mit $\varrho = 6{,}68\ g/cm^3$ um 16,7 % höher als die HT-Modifikation ($\varrho = 5{,}71\ g/cm^3$).

3.4.2. Übersicht über die Hochdruckversuche mit $TlInS_2$

Die Ergebnisse aller Druckversuche sind in Tab. 20 zusammengefaßt; die aufgefundenen Phasen und ihre Umwandlungen können aus dem Reaktionsschema 1 entnommen werden.
Nach der Druckbehandlung von $TlInS_2$-I bei Drucken über 10 kbar und Temperaturen zwischen 200° C und 350° C unter Scheren trat das Röntgendiagramm einer neuen Phase ($TlInS_2$-II) auf. Dieses ließ sich hexagonal indizieren und führte zu den Achsen a = 3,83 Å und c = 22,23 Å. Die Reindarstellung von $TlInS_2$-II gelang bei 30 kbar und 300° C. Druckbehandlung von $TlInS_2$-I bei 10 kbar und Temperaturen über 350° C unter Scheren führte zu einer weiteren Modifikation des $TlInS_2$ ($TlInS_2$-III). Das Debye-Scherrer-Diagramm von $TlInS_2$-III ließ sich mit den Achsen a = 3,82 Å und c = 14,80 Å hexagonal indizieren.

Reaktionsschema 1: Phasenumwandlungen des $TlInS_2$



Wie man aus Tab. 20 entnehmen kann, gelingt die Darstellung von $TlInS_2$-II nur durch Umwandlung von $TlInS_2$-I. Eine Rückumwandlung der Phase $TlInS_2$-III in $TlInS_2$-II ist selbst unter den ursprünglichen Darstellungsbedingungen von $TlInS_2$-II nicht mehr möglich. Ein derartiges Verhalten weist darauf hin, daß $TlInS_2$-II unter seinen Darstellungsbedingungen nur metastabil ist.

Zusätzliche Aufschlüsse wurden beim Tempern der $TlInS_2$-Phasen unter Normaldruck erhalten (Tab. 20). Hierzu wurden die Proben in einem Quarzmarkröhrchen in Schritten von 50° C je 24 Stunden erhitzt. Darauf wurden Röntgenaufnahmen von den Präparaten angefertigt.

1) Behandelt man $TlInS_2$-I bei Temperaturen zwischen 250° C und 350° C, so geht es in ein Gemisch von $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III über. Bei Temperaturen zwischen 350 und 450° C erfolgt Umwandlung in $TlInS_2$-III.

2) Beim Tempern von $TlInS_2$-II bei Temperaturen zwischen 250 und 450° C erfolgt Umwandlung in $TlInS_2$-III.

3) Erhitzt man $TlInS_2$-III auf Temperaturen über 450° C und schreckt anschließend ab, erhält man wieder $TlInS_2$-I.

Die beobachteten Reaktionen bei Drucken von 1 bar - 40 kbar lassen sich am einfachsten mit der Annahme deuten, daß allein $TlInS_2$-III unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabil ist. Die Tatsache, daß $TlInS_2$-II unter Druck ein relativ großes Existenzgebiet hat, während es unter Normaldruck stets im Ge-

Tab. 20 p,T-Bedingungen und Ergebnisse bei den Versuchen mit $TlInS_2$

Eingesetzte Modifikation	Druck (kbar)	Temp. (° C)	Dauer der Druckbehandlg. (min) mit Scheren	ohne	Druck-stempel	Ring-mat.	Abdeckg.	Röntgenographisch nachgewiesene Phasen in den Reaktionsprodukten $TlInS_2$-I	$TlInS_2$-II	$TlInS_2$-III
$TlInS_2$-I	30	200	30	30	Stahl	Ni	ohne	++	+	-
$TlInS_2$-I	30	300	30	30	Stahl	Ni	"	-	++	-
$TlInS_2$-I	30	350	30	30	Stahl	Ni	"	-	+	++
$TlInS_2$-I	30	400	30	30	Stahl	Ni	"	-	-	++
$TlInS_2$-I	10	300	30	30	Stahl	Ni	"	-	++	+
$TlInS_2$-II	10	400	30	30	Stahl	Ni	"	-	-	++
$TlInS_2$-III	10	250	30	30	Stahl	Ni	"	-	-	++
$TlInS_2$-III	40	450	20	40	Stahl	Fe	"	-	-	++
$TlInS_2$-I	1 bar	250	-	24h	-	-	-	+	+	++
$TlInS_2$-I	1 bar	350	-	24h	-	-	-	-	(+)	++
$TlInS_2$-I	1 bar	400	-	24h	-	-	-	-	-	++
$TlInS_2$-II	1 bar	250	-	24h	-	-	-	-	++	+
$TlInS_2$-II	1 bar	350	-	24h	-	-	-	-	-	++
$TlInS_2$-III	1 bar	450	-	24h	-	-	-	++	-	-

++ = Hauptbestandteil
+ = Nebenbestandteil
(+) = Spuren
- = nicht nachweisbar

misch mit $TlInS_2$-III erhalten wurde, beweist, daß kinetische Effekte unter hohen Drucken eine sehr viel größere Rolle spielen können als unter Normaldruck.

Die beobachtete Reaktion von $TlInS_2$-I unter Normaldruck bei 250 - 350° C legt den Schluß nahe, daß die von HAHN und WELLMANN[8] beschriebene "Tieftemperatur-Modifikation" des $TlInS_2$ in Wirklichkeit ein Gemisch der Phasen $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III mit Dichte 6,68 g/cm^3 darstellte. Diese Annahme würde auch erklären, warum es den Autoren nicht gelang, die Pulverdiagramme zu indizieren.

3.4.3. Die Phase $TlInS_2$-II

3.4.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Wie bereits beschrieben, geht $TlInS_2$-I bei Temperaturen über 200° C unter Scheren und einem Druck von 10 kbar in eine neue Phase ($TlInS_2$-II) über, deren Pulverdiagramm sich hexagonal mit den Achsen a = 3,83 Å und c = 22,23 Å indizieren läßt (Tab. Anh. C.7.).
Da für alle Reflexe die Rhomboederbedingung -h+k+l = 3n erfüllt ist, läßt sich $TlInS_2$-II auch durch eine rhomboedrische Elementarzelle mit a = 7,73 Å und α = 28°40' beschreiben. Weitere Auslöschungen waren nicht zu beobachten.

Eine Dichtebestimmung war wegen der geringen Probenmengen nicht möglich. Aus den zur Auswahl stehenden Punktlagen folgt, daß Schwefelschichten senkrecht zur hexagonalen c-Achse vorliegen müssen. Aufgrund der Länge der c-Achse können in der

Elementarzelle nur 6 solcher Schwefelschichten untergebracht werden. Daraus ergeben sich 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die mit Z = 3 berechnete röntgenographische Dichte $\varrho = 6{,}757\ g/cm^3$ bedeutet eine Dichtezunahme von 19,4 % bei der Umwandlung $TlInS_2$-I ⟶ $TlInS_2$-II.

3.4.3.2. Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurde die hexagonale Aufstellung des $TlInS_2$-II herangezogen. In der Elementarzelle waren also 3 Tl-, 3 In und 6 S-Atome zu lokalisieren. Damit kamen für die Beschreibung des $TlInS_2$-II nur diejenigen rhomboedrischen Raumgruppen infrage, deren hexagonale Aufstellungen 3-zählige oder 3- und 6-zählige Punktlagen aufweisen. Die Raumgruppen, die diese Bedingungen erfüllen, lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1) In R3 (C_3^4) und R3m (C_{3v}^5) ist nur die Punktlage 3a mit den Koordinaten 0,0,z; + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ zu besetzen.

2) In $R\bar{3}$ (C_{3i}^2), R32 (D_3^7) und $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5) sind folgende Punktlagen zu besetzen:

6c: 0,0,z; 0,0,$\bar{z}$; + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$

3b: 0,0,$\frac{1}{2}$; + (" ")

3a: 0,0,0; + (" ").

Besetzt man die Punktlage 6c in $R\bar{3}m$ mit den 6 S-Atomen, so sind je nach Wahl des Parameters z nur zwei verschiedene Anordnungen von Anionen möglich:

A) $0<z<1/6$

Bei einem Parameter z zwischen 0 und 1/6 bilden die Schwefelatome Schichten mit der Abfolge |ABBCCA|A... . Legt man sinnvolle S-S-Abstände mit mindestens 3 Å zugrunde, läßt sich dieser Bereich einschränken, so daß gilt: $0{,}045< z< 0{,}122$.

B) $1/6<z<1/3$

Hat z einen Wert zwischen 1/6 und 1/3, bilden die Anionen Schichten mit Abfolge |ABCABC|A... . Geht man auch hier von einem minimalen S-S-Abstand von 3 Å aus, bleibt als Spielraum für z noch der Bereich $0{,}212 < z < 0{,}288$.

Werte für z, die größer als 1/3 sind, führen wieder zu Anionengittern, die mit einer der beiden Möglichkeiten A) und B) identisch sind.

Auch bei Wahl einer niedriger symmetrischen Raumgruppe, in der die 6 Schwefel-Atome zweimal eine 3-zählige Punktlage besetzen (z.B. R3m, Punktlage 3a: 0,0,z) lassen sich keine Anionengitter konstruieren, die sich von den oben genannten Möglichkeiten A) und B) unterscheiden. Aus diesem Grunde können in diesen Raumgruppen auch die beiden Parameter z_1 und z_2 für die S-Atome so gewählt werden, daß $z_2 = -z_1$ wird. Für die Grenzen von z_1 gilt dann das oben Gesagte.

Für die Intensitätsrechnungen, die entscheiden sollten, welche Schichtfolge des Anionengitters vorliegt, wurden die Parameter z so gewählt, daß sie in der Mitte der beiden

infrage kommenden Bereiche lagen (Anordnung A: z = 1/12; Anordnung B: z = 3/12).

Bei der Wahl der Raumgruppe $R\bar{3}m$ ist die Zahl der möglichen Kationenanordnungen in den beiden Anionengittern A) und B) stark eingeschränkt. Für die Kationen Tl und In stehen nur die beiden Punktlagen

3b: $0,0,\frac{1}{2}$; + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ und

3a: 0,0,0; + (" ")

zur Verfügung.

A) Das Anionengitter hat die Schichtfolge |ABBCCA|A... ($z_S = 1/12$). In diesem Fall fällt die Punktlage 3b mit dem Mittelpunkt eines Oktaeders von S-Atomen zusammen. Die Punktlage 3a beschreibt Positionen, deren nächste Nachbarn nur 2 S-Atome sind, so daß eine lineare Anordnung Schwefel-Metall-Schwefel entsteht ($NaHF_2$- oder Delafossit-Struktur).

B) In einem Anionengitter |ABCABC|A... (z = 3/12) geben die Punktlagen 3b und 3a die Mittelpunkte von Oktaedern wieder (α-$NaFeO_2$-Struktur).

Andere Kationenanordnungen, insbesondere die Besetzung von Tetraederlücken, sind in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ nicht möglich, da die z-Parameter für die Kationen spezielle Werte besitzen.

In der Raumgruppe R3m ist durch die Punktlage 3a: 0,0,z; für die Kationen ein zusätzlicher Freiheitsgrad gegeben. Die Zahl der möglichen Kationenverteilungen erhöht sich dadurch

beträchtlich. Abb. 3 und Tab. 21 zeigen, welche Kationenplätze in einem hexagonalen Anionengitter mit Schichtfolge |ABBCCA|A... möglich sind. Bei den folgenden Aufstellungen wurden die Werte für z_{Tl} und z_{In} so gewählt, daß die Kationen im Mittelpunkt des jeweiligen Koordinationspolyeders liegen.

Tab. 21 Kationenplätze in einem hexagonalen Anionengitter mit Schichtfolge |ABBCCA|...

Kationenplatz	Parameter z		Koordinationspolyeder der Anionen um die Kationen
	$R\bar{3}m$	R3m	
I	z = 0	z ≈ 0	Hantel
II	-	z ≈ 1/6	Tetraeder
III	-	z ≈ 1/3	Trigonales Prisma
IV	z = 1/2	z ≈ 1/2	Oktaeder
V	-	z ≈ 2/3	Trigonales Prisma
VI	-	z ≈ 5/6	Tetraeder

Bei Kombination der angegebenen Möglichkeiten müssen mehrere Gesichtspunkte beachtet werden:

1) Wie Abb. 3 zeigt, liegen auch die Kationengitterplätze in Schichten senkrecht zur c-Achse. Bei einigen der theoretisch möglichen Kombinationen von Kationenlagen werden Tl und In bei gleichem z-Parameter in einer Schicht angeordnet, während die dazu um z = 1/2 verschobenen Schichten unbesetzt bleiben. Da die x- und y-Parameter bei allen infrage kommenden Raumgruppen speziell 0, 1/3 oder 2/3 sind, resultiert dann ein Tl-In-Abstand von $\frac{a}{3}\sqrt{3}$ = 2,2 Å. Derartige Kationenverteilungen, die immer auftreten, wenn Δz_k = 1/3 wird, sind sehr unwahrscheinlich und wurden des-

halb zunächst ausgeschlossen. Dadurch entfallen folgende Kombinationen von Kationenlagen:

I + III	Hantel + Trig. Prisma
I + V	Hantel + Trig. Prisma
II + IV	Tetraeder + Oktaeder
II + VI	Tetraeder + Tetraeder
III + V	Trig. Prisma + Trig. Prisma
IV + VI	Oktaeder + Tetraeder.

2) Wie man ebenfalls aus Abb. 3 ersehen kann, sind bei gleichzeitiger Besetzung der trigonalen Prismen III (V) und der Tetraeder II (VI) zwei verschiedene Anordnungen möglich, die zu verschieden langen Tl-In-Abständen führen. Beide Anordnungen mußten bei den Intensitätsrechnungen berücksichtigt werden.

3) Durch Wahl der Werte 0, 1/3, 1/2... usw. für z werden im allgemeinen die Mittelpunkte der Koordinationspolyeder von S-Ionen beschrieben. Anders verhält es sich bei den Kationenlagen II und V, die mit z = 1/6 bzw. 5/6 nicht mit dem Tetraedermittelpunkt zusammenfallen. Die Tetraedermittelpunkte liegen bei z = 0,196 (0,804). Für die Intensitätsrechnungen wurden diese Werte von z herangezogen.

Die möglichen Kationenplätze in einem hexagonalen Anionengitter der Schichtfolge |ABCABC|A... werden in Abb. 4 und Tab. 22 wiedergegeben.

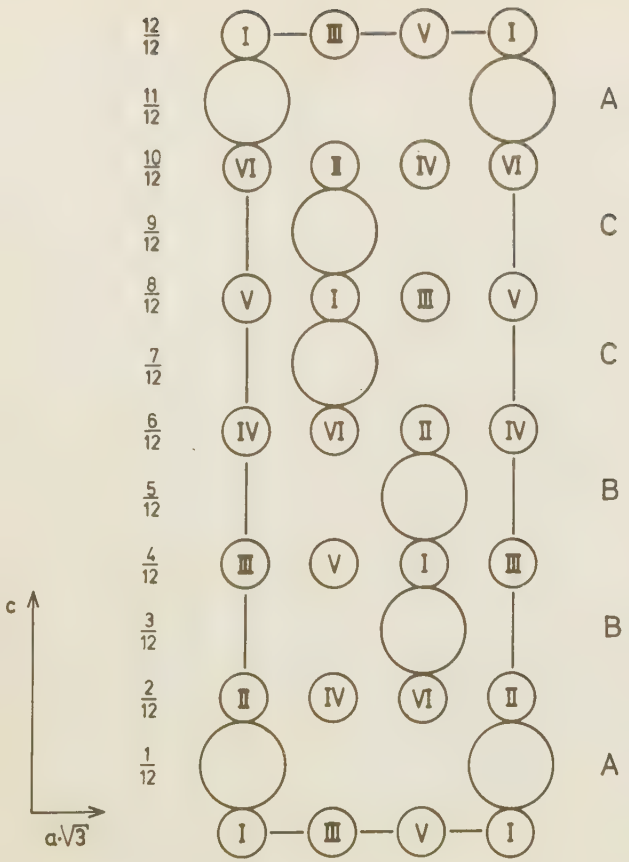


Abbildung 3 Kationenplätze in einem hexagonalen Anionengitter mit Schichtfolge ABBCCA... (Schnitt durch die Ebene 110)

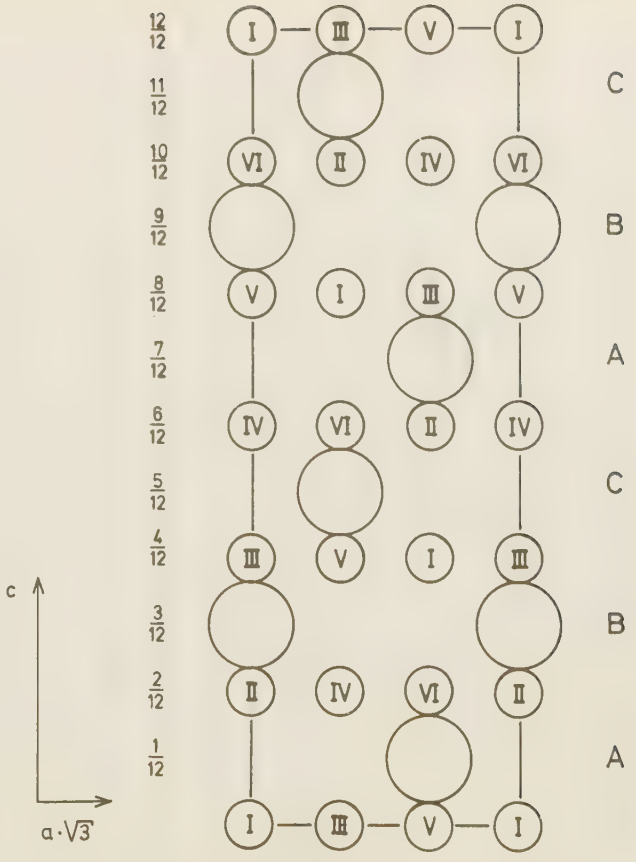


Abbildung 4 Kationenplätze in einem hexagonalen Anionengitter mit Schichtfolge ABCABC... (Schnitt durch die Ebene 110)

Tab. 22 Kationenplätze in einem hexagonalen Anionengitter mit Schichtfolge |ABCABC|A...

Kationen-platz	Parameter z		Koordinationspolyeder der Anionen um die Kationen
	$R\bar{3}m$	R3m	
I	z = 0	z = 0	Oktaeder
II	-	z = 1/6	Tetraeder
III	-	z = 1/3	Tetraeder
IV	z = 1/2	z = 1/2	Oktaeder
V	-	z = 2/3	Tetraeder
VI	-	z = 5/6	Tetraeder

Bei Kombination von Kationenlagen, deren z-Parameter sich um den Betrag von 1/3 unterscheiden, treten auch hier in einer Schicht sehr kurze Kationen-Kationen-Abstände auf, während andere Schichten nicht besetzt werden. Derartige Kationenverteilungen und -abstände sind deshalb unwahrscheinlich. Damit wurden zunächst folgende Kombinationen ausgeschlossen:

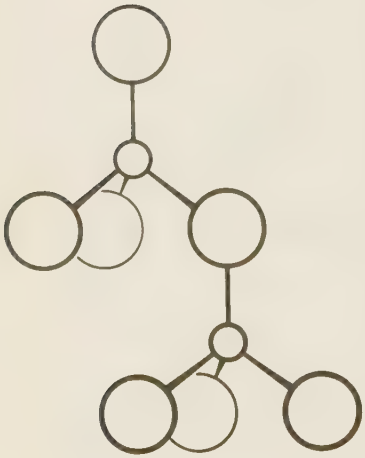
I + III	Oktaeder	+	Tetraeder
I + V	Oktaeder	+	Tetraeder
II + IV	Tetraeder	+	Oktaeder
II + VI	Tetraeder	+	Tetraeder
III + V	Tetraeder	+	Tetraeder
IV + VI	Oktaeder	+	Tetraeder.

Bei den noch verbleibenden Möglichkeiten ist zu beachten, daß bei alleiniger Besetzung der Tetraederlücken zwei verschiedene Anordnungen möglich sind, die zu unterschiedlichen Kationen-Kationen-Abständen führen können:

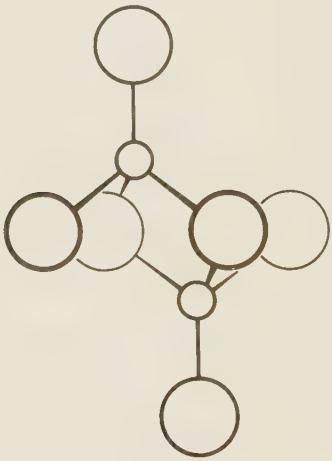
a) Besetzte Kationenlagen III + VI oder II + V führen zu eckenverknüpften Tetraedern. Daraus resultieren große Kationen-

Kationen-Abstände (Abb. 5a).

b) Bei Besetzung der Lagen II + III oder V + VI entstehen kurze Kationen-Kationen-Abstände, da die Tetraeder kantenverknüpft sind (Abb. 5b).



5a



5b

Abbildung 5 Unterschiedliche Kationen-Kationen-Abstände bei eckenverknüpften (5a) und kantenverknüpften (5b) Tetraederlücken in einer kubisch-dichtesten Anionenpackung

Auch in einem Anionengitter |ABCABC|A... werden durch die Kationenplätze II, III, V und VI nicht die Tetraedermittelpunkte wiedergegeben. Für die Intensitätsrechnungen wurden die tatsächlichen Tetraedermittelpunkte mit z = 0,137, 0,363, 0,637 und 0,863 berechnet.

Die Ergebnisse der Intensitätsrechnungen für die Anionengitter |ABBCCA|A... = A) und |ABCABC|A... = B) mit allen jeweils sinnvoll möglichen Kationenverteilungen sind in Tab. 23 wiedergegeben. Da über die Strukturen der ternären Tl-Chalkogenide bisher sehr wenig bekannt war, wurden auch vier Möglichkeiten mitberechnet, die aufgrund der obengenannten Kriterien nicht sehr wahrscheinlich waren. Sie sind in Tab. 23 unter A 11, A 12, B 6 und B 7 aufgeführt. Diese Modelle führten zu den schlechtesten R-Werten.

Von allen Vorschlägen hat derjenige mit α-$NaFeO_2$-Struktur den mit Abstand besten R-Wert (0,246). Die weitere Verfeinerung dieses Modells konnte also in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ erfolgen. Die Punktlagen wurden folgendermaßen besetzt:

3 Tl auf 3a 0,0,0; + ($\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$)

3 In auf 3b 0,0,$\frac{1}{2}$; + (" ")

6 S auf 6c 0,0,$\pm$z; + (" ").

Variation des S-Parameters führte für z = 0,230 zu einem R-Wert-Minimum von 0,152. Obwohl die Intensitäten der Reflexe (001) durch Texturen verfälscht werden, wurden sie für die Verfeinerung mit berücksichtigt. Das erschien gerechtfertigt, da nur der Reflex (006) mit starker Intensität beobachtet wurde.

Tab. 23 Strukturmodelle für $TlInS_2$-II

A) Modelle mit Anionenschichtfolge |ABBCCA|A...

Modell	Punktlagen und Koordination für Tl	In	R-Wert	Bemerkungen
A 1	I Hantel	II Tetraeder	1,006	
A 2	II Tetraeder	I Hantel	1,059	
A 3	I Hantel	IV Oktaeder	0,514	Delafossit-struktur
A 4	IV Oktaeder	I Hantel	0,498	
A 5	II Tetraeder	III Trig.Prisma	0,937	kurze Tl-In-Abstände
A 6	III Trig.Prisma	II Tetraeder	0,938	
A 7	II Tetraeder	V Trig.Prisma	0,752	lange Tl-In-Abstände
A 8	V Trig.Prisma	II Tetraeder	0,763	
A 9	III Trig.Prisma	IV Oktaeder	0,924	
A 10	IV Oktaeder	III Trig.Prisma	0,920	
A 11	II Tetraeder	IV Oktaeder	1,131	
A 12	IV Oktaeder	II Tetraeder	1,114	

B) Modelle mit Anionenschichtfolge |ABCABC|A...

Modell	Punktlagen und Koordination für Tl	In	R-Wert	Bemerkungen
B 1	I Oktaeder	II Tetraeder	0,940	
B 2	II Tetraeder	I Oktaeder	0,932	
B 3	I Oktaeder	IV Oktaeder	0,246	α-$NaFeO_2$-Struktur
B 4	II Tetraeder	III Tetraeder	0,972	kurze Tl-In-Abst.
B 5	II Tetraeder	V Tetraeder	0,426	lange Tl-In-Abst.
B 6	I Oktaeder	III Tetraeder	1,019	
B 7	III Tetraeder	I Oktaeder	1,022	

Die Intensitätsrechnungen wurden für alle aufgrund der Interferenzbedingungen erlaubten Reflexe bis $\vartheta = 44{,}72^{\circ}(CuK_{\alpha})$ durchgeführt. Nicht beobachtete Reflexe erhielten für die Rechnungen den Intensitätswert 0,5. Der Reflex (003), der aufgrund von Absorption nicht beobachtet werden konnte, aber mit merklicher Intensität berechnet wird, wurde mit seiner berechneten Intensität eingegeben. Nach Durchführung einer Absorptionskorrektur ($\mu \cdot r = 1{,}9$) betrug der R-Wert 0,081. Die Zulässigkeit dieser Absorptionskorrektur ergab sich daraus, daß die Verfeinerung mit den korrigierten Intensitäten ebenfalls zu $z_S = 0{,}230$ führte (Tab.Anh.C.8.).

Im Gegensatz zur Raumgruppe $R\bar{3}m$ ist in der Raumgruppe R3m die Möglichkeit gegeben, die Kationen in z-Richtung aus den Oktaedermittelpunkten herauszurücken. Wenn die Lage der Anionen dabei unverändert bleibt, resultieren zwei verschiedene Bindungslängen Kation-Anion. Intensitätsrechnungen zeigten, daß ein Herausrücken um kleine Werte keine Verbesserung des R-Werts ergab. Ein Herausrücken um $\Delta z > 0{,}008$ führte dazu, daß Reflexe mit $l = 2n+1$, die nicht beobachtet werden konnten, mit merklicher Intensität berechnet wurden. Aus diesem Grunde erscheint die Beschreibung von $TlInS_2$-II in der Raumgruppe D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) gerechtfertigt.
Die kristallographischen Daten von $TlInS_2$-II sind in Tab. 24 zusammengestellt.

3.4.3.3. Strukturbeschreibung

Im $TlInS_2$-II bilden die Anionen Schichten mit der Abfolge |ABCABC|A... wie in einer kubisch-dichtesten Packung. Zwischen

Tab. 24 Kristallographische Daten von $TlInS_2$-II

Kristallsystem:	trigonal-rhomboedrisch	
Raumgruppe:	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$	
Aufstellung:	hexagonal	rhomboedrisch
Achsen:	a = 3,83 Å c = 22,23 Å	a = 7,73 Å α = 28° 40'
Achsverhältnis:	c/a = 5,804	
Volumen der Elementarzelle:	V = 282,5 $Å^3$	V = 94,2 $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	3	1
Dichte (röntg.)	ϱ = 6,757 g/cm^3	ϱ = 6,757 g/cm^3
Punktlagen:		
Tl:	3 Tl in 3a 0,0,0 $+(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$	1 Tl in 1a 0,0,0
In:	3 In in 3b $0,0,\frac{1}{2}$ $+(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$	1 In in 1b $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
S:	6 S in 6c $0,0,z;\ 0,0,\bar{z};$ $+(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$	2 S in 2c $x,x,x;\ \bar{x},\bar{x},\bar{x};$
	z = 0,230	x = 0,230
R-Wert:	0,081	

den Anionenschichten liegen in Oktaederlücken die Kationen derart, daß sie ebenfalls Schichten mit der Abfolge |abcabc|a... bilden. Insgesamt liegt wie im NaCl-Gitter eine Schichtfolge AcBaCbAcB... vor, mit dem Unterschied, daß im α-$NaFeO_2$-Gitter aufeinanderfolgende Kationenschichten von verschiedenen Kationen gebildet werden (Abb. 6). Haben diese Kationen unterschiedliche Größe, so werden die umgebenden Anionenschichten verschieden stark aufgeweitet. Im $TlInS_2$-II bestehen zwischen den Kationen erhebliche Größendifferenzen. Das führt zu einer starken Verzerrung der Oktaeder. Wie man aus Abb. 7 ersehen kann, bilden die S-Atome um Tl trigonale Antiprismen, deren lange Kanten 5,11 Å betragen und deren kurze Kanten, über die die Verknüpfung mit den In-Oktaedern erfolgt, durch die hexagonale a-Achse auf 3,83 Å festgelegt sind. Der Tl-S-Abstand beträgt 3,18 Å. Die S-Oktaeder um die In-Atome sind weniger verzerrt: ihre Kantenlängen betragen 3,57 Å und 3,83 Å. Der Abstand In-S ist 2,62 Å, der Abstand Tl-In 4,32 Å. Die kürzesten Kation-Kation-Abstände sind die Abstände von Kationen gleicher Art innerhalb einer Oktaederschicht. Sie betragen wie die hexagonale a-Achse 3,83 Å. Auch die Anionen liegen in Oktaederlücken, die von den Kationenschichten gebildet werden. Je nach Unterschiedlichkeit der Kationengrößen sind die S-Atome mehr oder weniger aus den Oktaedermittelpunkten herausgerückt.

Die auftretenden Atomabstände und Valenzwinkel sind in Tab. 25 zusammengefaßt.

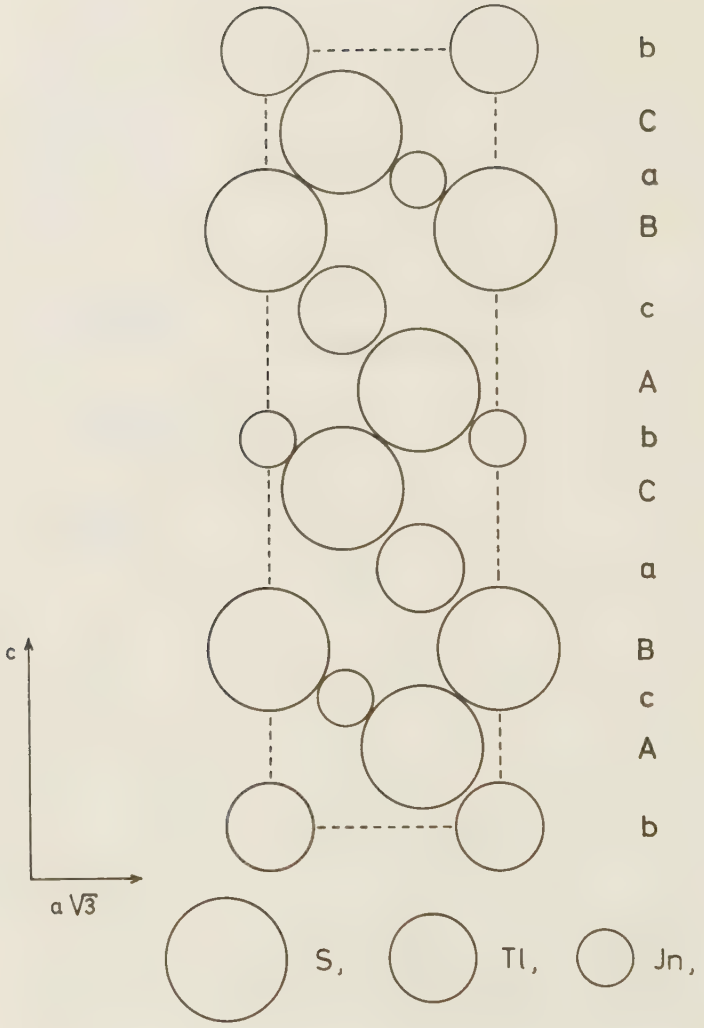


Abbildung 6 Schnitt durch die Elementarzelle von $TlInS_2$-II (110-Ebene)

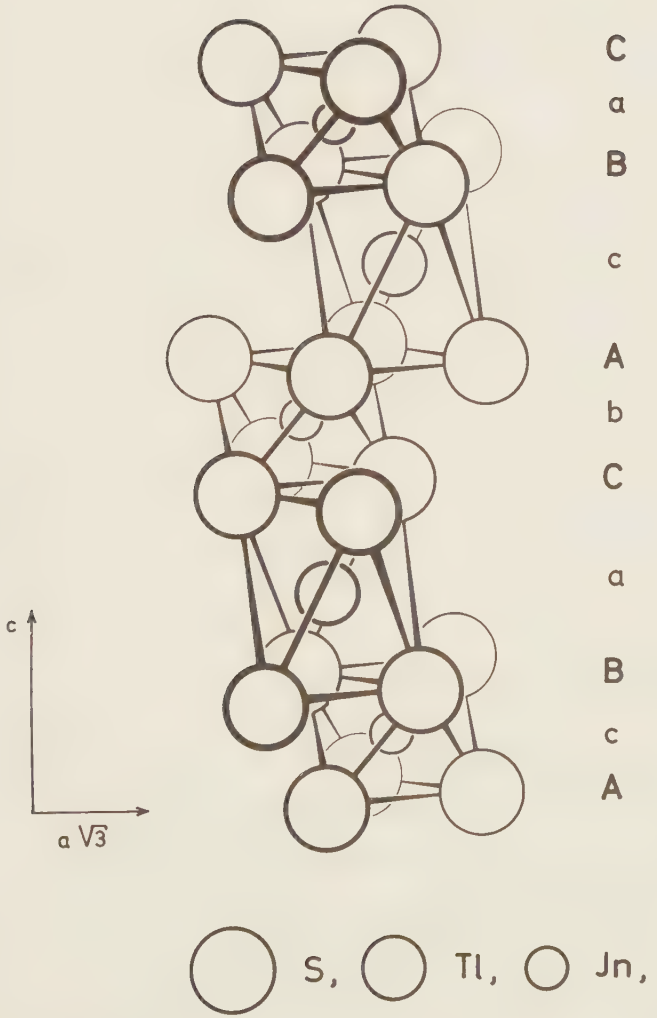


Abbildung 7 Koordinationspolyeder im $TlInS_2$-II

Tab. 25 Atomabstände und Valenzwinkel im $TlInS_2$-II

Atomabstände in Å			Valenzwinkel in °	
Tl - 6S	=	3,18	6 Tl (S, S)	74°
In - 6S	=	2,62		
Tl - 6In In - 6Tl	=	4,32	6 Tl (S, S)	106° (= 180°-74°)
Tl - 6Tl In - 6In	=	3,83		
S - 3S	=	3,57	6 In (S, S)	94°
S - 6S	=	3,83		
S - 3S	=	5,10	6 In (S, S)	86° (= 180°-94°)
S - 3Tl	=	3,18		
S - 3In	=	2,62		

3.4.4. Die Phase $TlInS_2$-III

3.4.4.1. Darstellung und Charakterisierung

Nach Druckbehandlung von $TlInS_2$-I oder $TlInS_2$-II bei 10 - 30 kbar und Temperaturen über 350° C ließen sich im Pulverdiagramm der HD-Probe keine Reflexe dieser beiden Phasen mehr nachweisen. Die Pulverinterferenzen der neu gebildeten Modifikation ($TlInS_2$-III) ließen sich hexagonal mit den Achsen a = 3,82 Å, c = 14,80 Å indizieren (Tab. Anh. C.9.). Nach den Darstellungsbedingungen konnte man vermuten, daß es sich um eine HD-Phase handelt. Später zeigte sich jedoch, daß $TlInS_2$-III auch bei Normaldruck aus $TlInS_2$-I darzustellen ist.

Durch 14-tägiges Tempern von $TlInS_2$-I bei 450° C wurde $TlInS_2$-III in Form schwarz glänzender leistenförmiger Kristalle von ca. 0,02 mm Breite und 0,5 mm Länge gewonnen. Die Kristalle zeigten gute Spaltbarkeit parallel zur hexagonalen a-Achse, die mit der Längsachse der leistenförmigen Kristalle zusammenfällt. Bei der röntgenographischen Untersuchung ergab sich, daß die erhaltenen Kristalle fast durchwegs verzwillingt waren. Mit Hilfe einer Reihe von Probeaufnahmen wurden nicht-verzwillingte Kristallbereiche ermittelt, von denen Einkristallaufnahmen angefertigt wurden. Die Pulverdiagramme von zerriebenen Einkristallen zeigten bis auf deutliche Texturerscheinungen der (00l)-Reflexe keine Abweichung im Gang der Intensitäten im Vergleich zu den unter Druck erhaltenen Präparaten (Tab. Anh. C.10.). Die Gitterkonstanten differierten geringfügig (a = 3,83 Å, c = 14,88 Å). Da es sich offensichtlich um die gleiche Modifikation $TlInS_2$-III handelte, die auch unter Druck erhalten worden war, wurde die Strukturbestimmung anhand der Einkristallaufnahmen vorgenommen.
Aus der pyknometrisch bestimmten Dichte ϱ = 6,72 g/cm^3 berechnet sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu Z = 2 (ϱ röntg. = 6,75$_0$ g/cm^3).

3.4.4.2. Strukturbestimmung

Aus Weißenberg- (CuK_α-Strahlung) und Precessionaufnahmen (AgK_α-Strahlung) wurde die Lauesymmetrie zu 6/mmm ermittelt. (hhl)-Interferenzen traten nur auf für l = 2n. Damit kamen für die Beschreibung des $TlInS_2$-III nur die Raumgruppen

$P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ und $P6_3/mmc$ infrage. Bei einer Anzahl von 4 S-Atomen und je 2 Tl- bzw. In-Atomen pro Elementarzelle waren nur die 4-zähligen und 2-zähligen Punktlagen dieser Raumgruppen zu berücksichtigen (Tab. 26).

Tab. 26 Punktlagen für $TlInS_2$-III

Raumgruppen $P\bar{6}2c$ und $P6_3/mmc$	Raumgruppe $P6_3mc$
4f $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z$;	2b $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z$;
4e $0,0,z$; $0,0,\bar{z}$; $0,0,\frac{1}{2}+z$; $0,0,\frac{1}{2}-z$;	2a $0,0,z$; $0,0,\frac{1}{2}+z$;
2d $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$;	
2c $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$;	
2b $0,0,\frac{1}{4}$; $0,0,\frac{3}{4}$;	
2a $0,0,0$; $0,0,\frac{1}{2}$;	

Weitere Schlüsse, vor allem über die ungefähren Werte der z-Parameter, wurden aus einer Pattersonprojektion auf die u,w-Ebene erhalten (Abb. 8).
Neben dem obligatorischen Nullpunktsmaximum treten mehrere relativ scharfe und gut zu lokalisierende Maxima auf. Sie lassen sich alle in der höchst symmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit folgender Besetzung der Punktlagen deuten:

2 Tl in 2c mit $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$; oder 2d mit $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$;

2 In in 2a mit 0,0,0; $0,0,\frac{1}{2}$;

4 S in 4f mit $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z$;

Für den Parameter der S-Atome ergibt sich ein Näherungswert z = 0,595.

Zur Erhärtung des Strukturmodells und zur weiteren Verfeinerung des Parameters z wurde eine Fourier-Projektion auf die a,c-Ebene gerechnet. Für diese Fouriersynthese wurden nur die Punktlagen von Tl und von In vorgegeben. Abb. 9 zeigt die Elektronendichteprojektion auf die a,c-Ebene. Die Projektion der S-Atome ergibt einen z-Parameter von 0,600.

Die weitere Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte über trial-and-error-Zyklen. Sie führte für einen Parameter z_S = 0,602 zu einem R-Wert von 0,240 über alle beobachteten Reflexe. Dieser Wert erscheint verhältnismäßig hoch, wenn man die Schärfe der Patterson- und Fouriermaxima dagegenhält. Da bei Verwendung von Ag-Strahlung Absorptionseffekte keine große Rolle spielen dürften, wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Dagegen sank der R-Wert nach Berücksichtigung eines Temperaturfaktors von 2,4 $Å^2$ bei gleichem Parameter auf 0,083 (Tab.Anh.C.11). Die kristallographischen Daten von $TlInS_2$-III sind in Tab. 27 zusammengestellt.

3.4.4.3. Strukturbeschreibung

Im Gitter des $TlInS_2$-III sind die S-Atome in Richtung der hexagonalen c-Achse in 4 Schichten übereinander angeordnet.

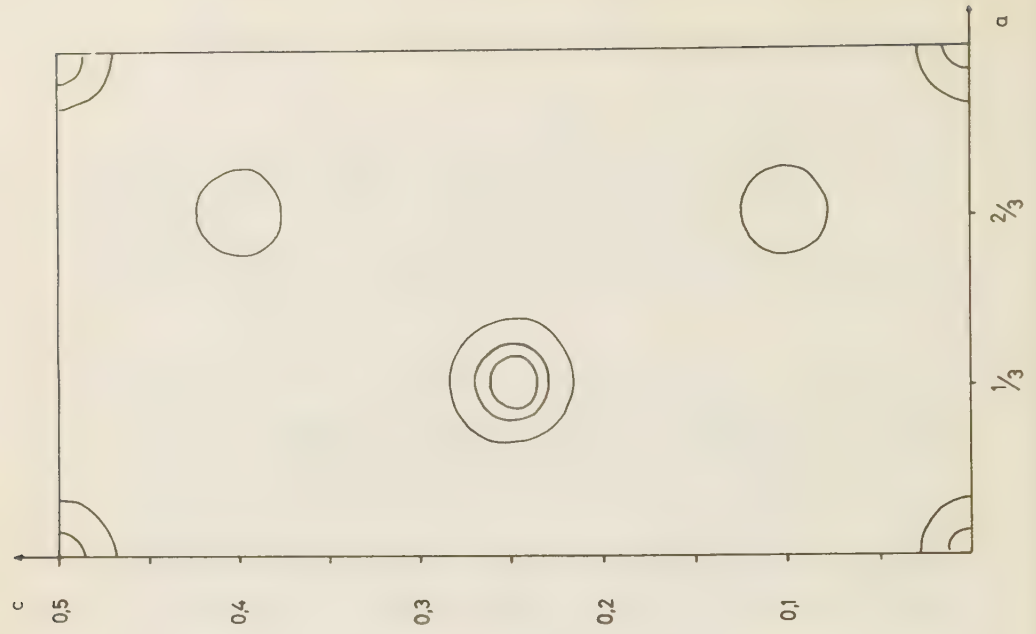


Abbildung 9 $TlInS_2$-III: Fourierprojektion auf die a,c-Ebene

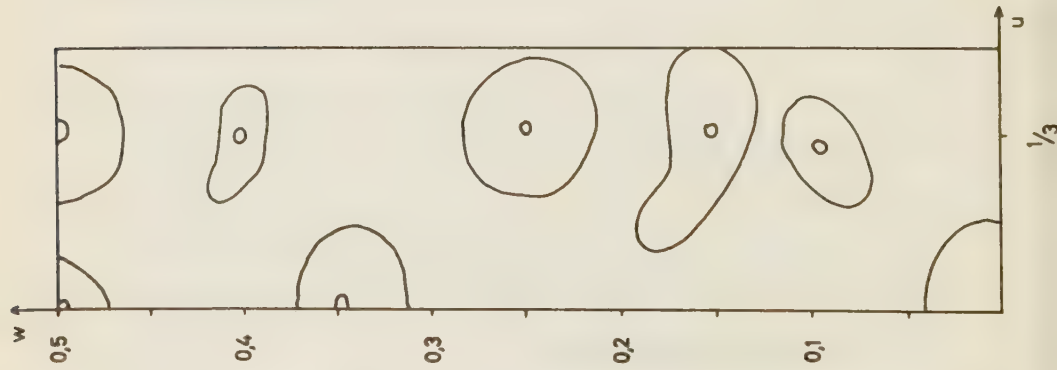


Abbildung 8 $TlInS_2$-III: Pattersonprojektion auf die u,w-Ebene

Tab. 27 Kristallographische Daten von $TlInS_2$-III

Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$P6_3/mmc - D^4_{6h}$
Achsen:	a = 3,83 Å c = 14,88 Å
Achsverhältnis:	c/a = 3,885
Volumen der Elementarzelle:	V = 188,6 $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten/ Elementarzelle:	2
Dichte (exp.):	ϱ = 6,72 g/cm^3
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6{,}75_0$ g/cm^3
Punktlagen:	
Tl:	2 Tl in 2c $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$;
In:	2 In in 2a 0,0,0; $0,0,\frac{1}{2}$;
S:	4 S in 4f $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z$; z = 0,602
R-Wert:	0,083

Wie man aus Abb. 10 ersehen kann, liegen je zwei S-Atome direkt übereinander. Ihr Abstand beträgt 4,40 Å. Dadurch entstehen S-Doppelschichten. Innerhalb einer solchen Doppelschicht AA oder BB bilden die S-Atome Koordinationspolyeder von der Form trigonaler Prismen aus. Die Kantenlängen der Grundflächen dieser trigonalen Prismen sind durch die Länge der hexagonalen a-Achse auf 3,83 Å festgelegt. Das bedeutet, daß die trigonalen Prismen in Richtung der c-Achse stark aufgeweitet sind. Die Anordnung der S-Doppelschichten erfolgt derart, daß die S-Atome einer Doppelschicht auf die Mittelpunkte der Dreiecksflächen zu liegen kommen, die von der jeweils darüber- und darunterliegenden Doppelschicht gebildet werden (AABBAABB...). Dadurch entstehen zwischen zwei S-Doppelschichten Oktaederlücken und Tetraederlücken. Alle Oktaederlücken liegen im Abstand $\frac{c}{2}$ = 8,44 Å direkt übereinander. Die Zentren der Hälfte der trigonalen Prismen sind mit Tl, die Zentren der Oktaeder sind mit In besetzt. In Abb. 11 ist gezeigt, wie die einzelnen Koordinationspolyeder miteinander verknüpft sind. Von den beiden möglichen Anordnungen des Tl in trigonalen Prismen ist diejenige realisiert, die den größeren Abstand (4,33 Å) zu den In-Atomen ermöglicht. Dadurch sind nur diejenigen trigonalen Prismen besetzt, die mit den (leeren) Tetraedern flächenverknüpft sind (Abb. 11a), während diejenigen trigonalen Prismen leer bleiben, die mit Oktaedern flächenverknüpft sind (Abb. 11b). Der Tl-S-Abstand beträgt 3,12 Å; der In-S-Abstand beträgt 2,68 Å und ist damit etwas größer als die bisher bekannt gewordenen Werte. Die auftretenden Atomabstände und Valenzwinkel sind in Tab. 28 zusammengefaßt.

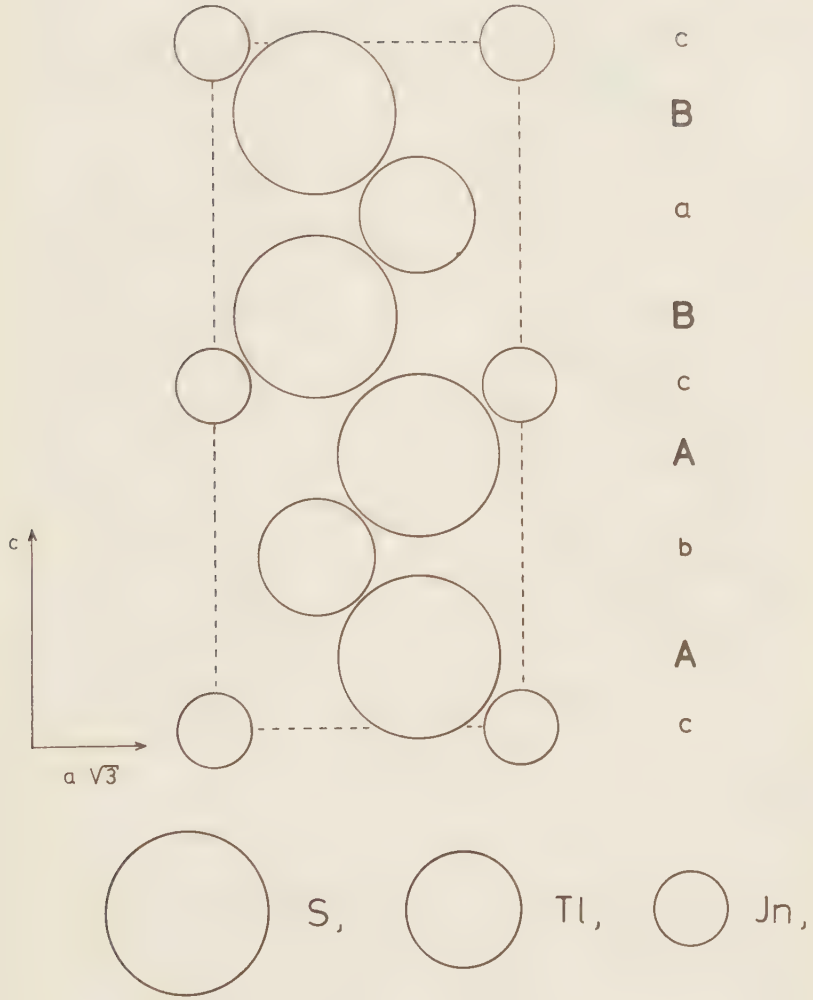


Abbildung 10 Schnitt durch die Elementarzelle von $TlInS_2$-III (110-Ebene)

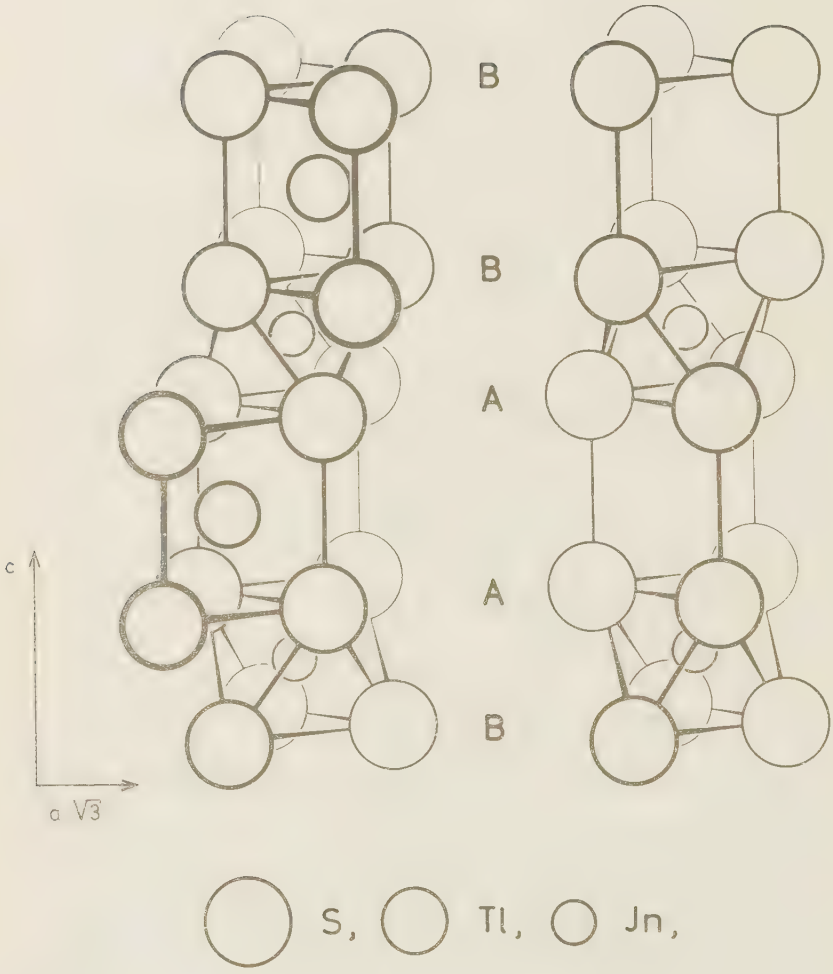


Abbildung 11 Verknüpfung der Koordinationspolyeder im $TlInS_2$-III (Erläuterungen siehe Text)

Tab. 28 Atomabstände und Valenzwinkel im $TlInS_2$-III

Atomabstände in Å		Valenzwinkel in °	
Tl - 6S	= 3,12		
In - 6S	= 2,68	6 Tl (S, S)	89° 40'
Tl - 6In In - 6Tl	= 4,33		
Tl - 6Tl In - 6In	= 3,83	6 Tl (S, S)	90° 20'
S - 3S	= 3,75		
S - 6S	= 3,83	6 In (S, S)	88° 50'
S - 1S	= 4,40		
S - 6S	= 5,84		
S - 3Tl	= 3,12	6 In (S, S)	91° 10'
S - 3In	= 2,68		

3.5. $AgInTe_2$

3.5.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgInTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Ein stöchiometrisches Gemenge von Ag (krist., 99,999 %, Schuchardt), In (Stücke, puriss., Fluka) und Te (Pulver, Merck) wurde in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und innerhalb von ca. 3 Stunden auf 1000° C erhitzt. Nach 12 Stunden bei 1000° C wurde noch 4 Tage bei 600° C getempert. Die erhaltenen Präparate waren mikroskopisch und röntgenographisch homogen. Die Pulverdiagramme ließen sich tetragonal mit den Achsen a = 6,43 Å, c = 12,61 Å indizieren (Lit. Werte[6]: a = 6,42 Å, c = 12,59 Å).

3.5.2. Übersicht über die Hochdruckversuche mit $AgInTe_2$

Die Ergebnisse aller Druckversuche sind in Tab. 29 zusammengefaßt; die aufgefundenen Phasen und ihre Umwandlungen können aus dem Reaktionsschema 2 entnommen werden.

Im Druckbereich zwischen 10 und 15 kbar unter Scheren wird bei Temperaturen von 250 - 400° C das tetragonale Chalkopyritgitter des $AgInTe_2$-I deformiert. Nach der Druckbehandlung bei 15 kbar und 350° C verkürzte sich die a-Achse von 6,43 auf 6,29 Å, die c-Achse von 12,61 auf 12,58 Å; das Achsverhältnis stieg von 1,96 auf 2,00 an. Das Elementarzellvolumen der deformierten Chalkopyritphase ($AgInTe_2$-I'') ist um 4,5 % kleiner als das der Normaldruckmodifikation. Tempert man $AgInTe_2$-I'' 24 Stunden bei 250° C, erfolgt quantitative Rückumwandlung in $AgInTe_2$-I.

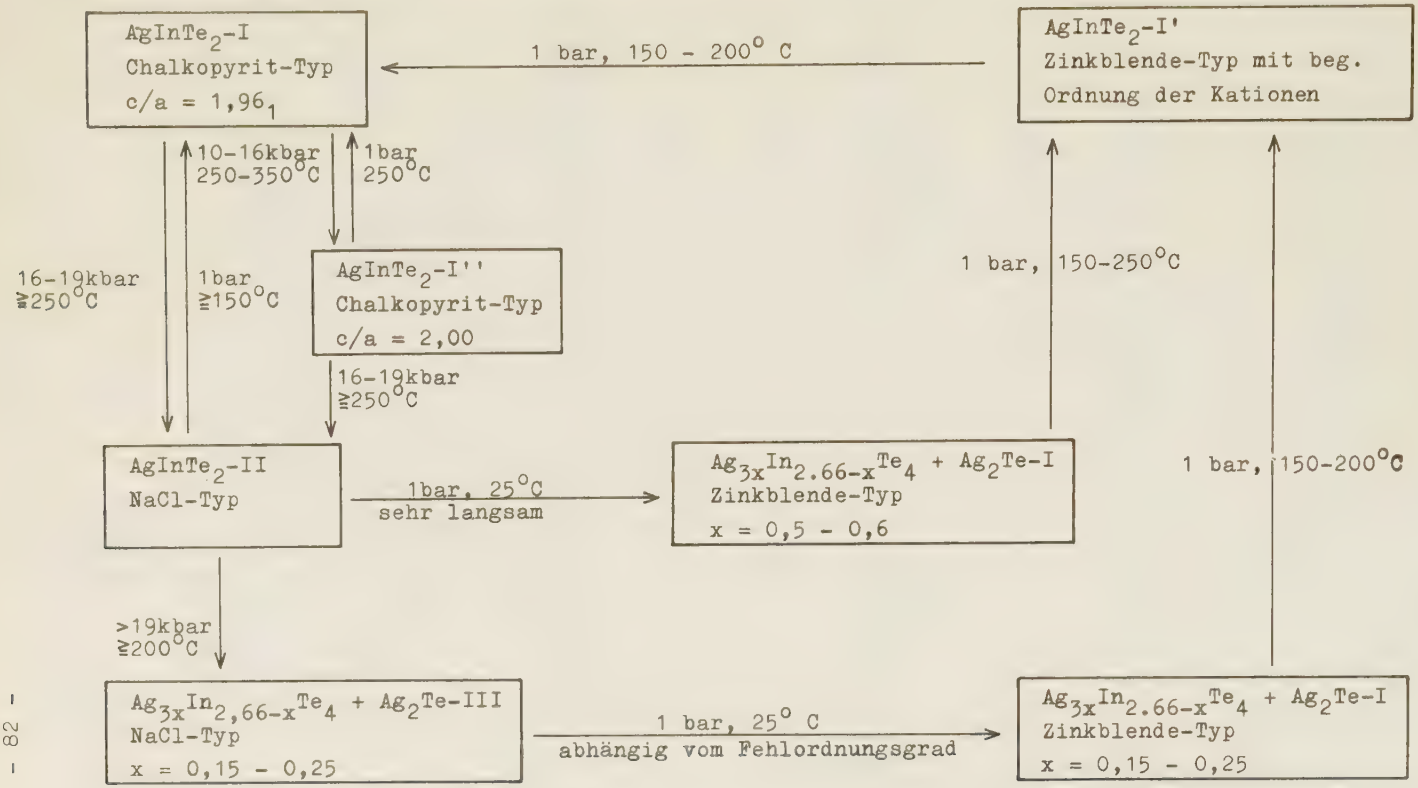
Tab. 29 Versuchsbedingungen und Ergebnisse bei der Druckbehandlung von $AgInTe_2$

Eingesetzte Modifikation	Druck (kbar)	Temp. (°C)	Dauer der Druckbehdlg. (min) mit Scheren	Dauer der Druckbehdlg. (min) ohne Scheren	Druck-stempel	Ring-mat.	Röntgenographisch nachgewiesene Phasen in den Reaktionsprodukten				
							NaCl-Phase	Znbl-Phase	$AgInTe_2$-I	$AgInTe_2$-I''	Ag_2Te
$AgInTe_2$-I	10	200	130	80	Stahl	Fe	-	-	++	-	-
"	16	350	45	75	"	"	+	-	-	++	-
"	17	250	30	50	"	"	+	-	-	+	-
"	17	450	45	45	"	"	+	-	+	-	+
NaCl-+Znbl. +Ag_2Te	17	500	45	60	"	"	++	-	-	-	(+)
$AgInTe_2$-I	18	300	30	30	"	"	++	-	-	-	+
"	18	400	30	120	"	"	++	-	-	-	-
"	19	600	30	30	"	"	++	-	-	-	-
"	20	200	70	90	"	"	(+)	++	-	-	(+)
"	20	250	60	60	"	"	+	++	-	-	+
"	20	370	35	30	"	"	++	-	-	-	(+)
"	30	300	60	60	"	"	+	++	-	-	+
"	30	500	30	30	"	"	++	+	-	-	(+)
"	40	200	60	60	"	"	-	++	-	-	+
"	40	300	90	90	"	"	-	++	-	-	(+)
"	40 ↓ 20	400 ↓ 500	30 30	60 60	"	"	+	++	-	-	(+)
"	45 ↓ -	400 ↓ -	30 60	- -	"	"	+	++	-	-	(+)
"	45	400	120	60	"	"	-	++	-	-	+
"	45	400	60	30	"	"	+	+	-	-	+
"	45	500	45	60	"	"	+	+	-	-	+

↓ = die Reaktionsbedingungen wurden während

++ = Hauptbestandteil
+ = Nebenbestandteil

Reaktionsschema 2 Phasenumwandlungen des $AgInTe_2$



Bei Druckerhöhung auf 16 - 18 kbar erfolgt bei 250 - 600° C unter Scheren Umwandlung in eine weitere HD-Phase mit sehr scharfen Interferenzen, deren Pulverdiagramme kubisch mit $a = 6{,}02_2$ Å indiziert werden konnten (Tab. Anh. C.12.). Intensitätsrechnungen zeigten (Tab. 33), daß die neue Phase ($AgInTe_2$-II) NaCl-Struktur hat. Die Volumenänderung $\frac{\Delta V}{V_o}$ bei der Umwandlung $AgInTe_2$-I $\longrightarrow$ $AgInTe_2$-II beträgt -16,3 %.

Die HD-Phase $AgInTe_2$-II ist nur in einem sehr kleinen Druckbereich stabil. Bei Erhöhung des Reaktionsdruckes auf über 19 kbar waren nach der Druckreaktion bei 250 - 500° C unter Scheren nach dem Abschrecken drei verschiedene Phasen nebeneinander röntgenographisch nachzuweisen. Neben einer Phase mit NaCl-Struktur und erhöhter Gitterkonstante ($a = 6{,}03_5$ - $6{,}04_5$ Å) traten mit schwacher Intensität die stärksten Reflexe von Ag_2Te in der Tieftemperaturmodifikation (Ag_2Te-I, Hessit) sowie die besonders bei höheren Winkeln sehr breiten Reflexe einer weiteren kubischen Phase mit a = 6,20 - 6,27 Å auf (Tab. Anh. C.13.). Die Intensitätsabfolge dieser Phase deutete darauf hin, daß sie Zinkblendestruktur besitzt. Auch die Reflexe der NaCl-Phase waren gegenüber dem bei 16 - 18 kbar erhaltenen $AgInTe_2$-II verbreitert. Bei Drucken über 19 kbar erfolgt also eine Druckzersetzung des $AgInTe_2$-II unter Ausscheidung von Ag_2Te.

Die Menge des ausgeschiedenen Ag_2Te war vom Reaktionsdruck weitgehend unabhängig; das Mengenverhältnis von NaCl- und Zinkblendephase hing dagegen entscheidend von den p,T-Bedingungen ab. Bei Drucken wenig oberhalb des Zersetzungsdruckes, hohen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten wurde im wesent-

lichen nur NaCl-Phase neben Ag_2Te beobachtet, bei weiter steigenden Drucken, fallenden Temperaturen und langen Reaktionszeiten nahm die Menge der NaCl-Phase immer mehr ab. In gleichem Maß vergrößerte sich der Anteil der Zinkblende-Phase (Tab. 30).

Die Dichte des nach dem Abschrecken erhaltenen Phasengemisches ist wesentlich geringer als die der stöchiometrischen [illegible] $AgInTe_2$-II. Daraus, und aus der Mengenzunahme der wenig dichten Zinkblendephase mit steigendem Druck geht hervor, daß unter Druck andere Phasen vorgelegen haben müssen. Treibender Schritt der Zersetzung ist die Abspaltung der dichten, bei Atmosphärendruck nicht faßbaren HD-Phasen Ag_2Te-II[12] (ϱ = 9,41) oder Ag_2Te-III[12] (ϱ = 9,91) aus $AgInTe_2$-II. Beide HD-Phasen haben eine wesentlich größere Dichte als Ag_2Te-I (ϱ = 8,4 g/cm^3). Bei der Ag_2Te-Abspaltung bilden sich NaCl-Defektphasen der Zusammensetzung $Ag_{3x}In_{2,66-x}Te_4$, deren Kationenteilgitter nicht mehr vollständig besetzt ist. Diese sind offenbar unter Normaldruck weniger stabil als die stöchiometrische NaCl-Phase $AgInTe_2$-II und wandeln sich rasch in Defekt-Zinkblendephasen gleicher Zusammensetzung um. Die Umwandlung läuft dabei umso rascher ab, je weiter der Zersetzungsdruck überschritten wurde (Tab. 30). Aus den Gitterkonstanten der Zinkblendephasen wurde für x der Wert 0,15 - 0,25 abgeschätzt.

Tab. 30 Mengenverhältnis von NaCl- und Zinkblende-Phase in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

Reaktionsbedingungen			Verhältnis* von NaCl- zu Zinkblende-Phase	
kbar	^{o} C	Zeit (h)	unmittelbar nach dem Abschrecken	nach 14 Tagen bei 1 bar, 25 ^{o} C
20	600	1	100 : 0	100 : 0
30	500	1	85 : 15	60 : 40
40	400	1	80 : 20	40 : 60
45	400	3	60 : 40	10 : 90
20	250	2	30 : 70	0 : 100
40	300	2 1/2	0 : 100	0 : 100

*Die Mengenverhältnisse wurden aus den Intensitäten der teilweise stark verbreiterten Pulverinterferenzen abgeschätzt. Ihre Genauigkeit ist daher nicht allzu hoch. Hier kommt es aber vor allem auf die Veränderungen bei unterschiedlichen p,T-Bedingungen und nicht so sehr auf die Absolutwerte an.

3.5.3. Die Hochdruckphase $AgInTe_2$-II

3.5.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Behandelt man $AgInTe_2$-I bei Drucken von 16 - 18 kbar bei Temperaturen von 250 - 600° C unter Scheren, so erhält man nach 1-stündiger Reaktionszeit quantitativ $AgInTe_2$-II. Da stöchiometrisches $AgInTe_2$-II nur in diesem sehr kleinen Druckintervall stabil ist, muß während der Reaktionszeit sorgfältig auf Druckkonstanz geachtet werden. Druckkonstanz von $\pm$ 1 kbar ist beim "Simple-Squeezer" außerordentlich schwierig einzuhalten. Aus diesem Grunde konnte $AgInTe_2$-II nur bei zwei Versuchen frei von $AgInTe_2$-I'' oder Zersetzungsprodukten erhalten werden.

Das Röntgendiagramm von $AgInTe_2$-II läßt sich mit a = $3{,}01_1$ Å kubisch primitiv indizieren. Daneben können jedoch auch andere Aufstellungen herangezogen werden (Tab. 31).

Für eine genaue pyknometrische Dichtebestimmung waren die gewonnenen Mengen viel zu gering. Eine angenäherte Bestimmung ergab, daß die Dichte der HD-Phase $AgInTe_2$-II zwischen 6,8 und 7,5 g/cm^3 liegt.

3.5.3.2. Strukturbestimmung

Da keine Auslöschungsbedingungen auftreten, ist die Elementarzelle mit a = $3{,}01_1$ Å primitiv (Aufstellung I). In einer einfach primitiven kubischen Zelle kommt für die Lokalisierung der Kationen und Anionen nur eine 1-zählige Punktlage

infrage, auf der Ag-, In- und Te-Atome statistisch verteilt sein müssen. Eine derartige Anordnung (Strukturmodell I/1), bei der Kationen und Anionen statistisch die gleichen Gitterplätze besetzen, entspricht der α-Po-Struktur. Diese ist unter den angewandten Reaktionsbedingungen für eine ternäre Phase unwahrscheinlich. Allerdings liegt das isoelektronische CdTe bei einem Druck von ca. 100 kbar und einer Temperatur von 20° C in β-Zinnstruktur vor, bei der ebenfalls Kationen und Anionen statistisch über die gleichen Gitterplätze verteilt sind[13]. Aus diesem Grund wurden auch für dieses Strukturmodell (Aufstellung I/1) Intensitätsrechnungen durchgeführt, die erstaunlicherweise zu sehr guten Ergebnissen führten.

Ist die Elementarzelle mit $a = 3{,}01_1$ Å zweifach primitiv, so besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von zwei unterschiedlichen einzähligen Punktlagen Kationen und Anionen auf verschiedenen Gitterplätzen zu lokalisieren. Einzählige Punktlagen treten nur in den Raumgruppen P23-T^1, Pm3 - T_h^1, P432 - O^1 und P$\bar{4}$3m - T_d^1 auf. Es sind die Punktlagen 1a(0,0,0;) und 1b ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;). Besetzt man die Punktlage 1a statistisch mit 1/2 Ag + 1/2 In und die Punktlage 1b mit 1 Te, so erhält man eine Anordnung, die mit der CsCl-Struktur identisch ist. Gegen ein derartiges Strukturmodell (I/2) gibt es mehrere schwerwiegende Einwände:

1) Die Abstände Te-Te wären mit $3{,}01_1$ Å sehr kurz.
2) Die Abstände Ag-Te und In-Te würden mit 2,59 Å von den bisher bekannten Bindungslängen stark abweichen.

Tab. 31 Gitteraufstellungen von $AgInTe_2$-II

$I_{(beob.)}$	$d_{(beob.)}$	$d_{(ber.)}$	h k l Aufstellung I a = 3,01 Å	Aufstellung II a = 4,26 Å	Aufstellung III a = 6,02 Å
100,0	2,9926	3,011C	1 0 0	1 1 0	2 0 0
110,0	2,1204	2,1291	1 1 0	2 0 0	2 2 0
45,0	1,7332	1,7384	1 1 1	2 1 1	2 2 2
25,0	1,5012	1,5055	2 0 0	2 2 0	4 0 0
70,0	1,3436	1,3466	2 1 0	3 1 0	4 2 0
65,0	1,2272	1,2292	2 1 1	2 2 2	4 2 2
25,0	1,0638	1,0646	2 2 0	4 0 0	4 4 0
50,0	1,0028	1,0037	3 0 0 2 2 1	4 1 1 3 3 0	6 0 0 4 4 2
37,5	0,9518	0,9522	3 1 0	4 2 0	6 2 0
37,5	0,9077	0,9079	3 1 1	3 3 2	6 2 2
13,0	0,8689	0,8692	2 2 2	4 2 2	4 4 4
40,0	0,8350	0,8351	3 2 0	5 1 0 4 3 1	6 4 0

3) Für die Umwandlung $AgInTe_2$-I $\longrightarrow$ $AgInTe_2$-II (CsCl-Struktur), würde sich eine Volumenänderung von $\frac{\Delta V}{Vo}$ = -58,5 % errechnen. Volumenänderungen dieser Größenordnung konnten bisher noch nicht beobachtet werden und sind bei Umwandlungsdrucken von nur 16 - 19 kbar äußerst unwahrscheinlich. Sinnvolle Volumenänderungen ergeben sich nur, wenn Anionen- und Kationenteilgitter stark unterbesetzt sind (Z = 0,25).

Andere Strukturmodelle sind nur möglich, wenn man die Gitterkonstante vergrößert. $AgInTe_2$-II läßt sich auch kubisch mit

einer Elementarzelle beschreiben, deren Gitterkonstante a = 4,26 Å ($= 3{,}01_1 \cdot \sqrt{2}$) beträgt (Tab. 31, Aufstellung II). Dabei treten nur Reflexe auf, für die die Interferenzbedingung h+k+l = 2n erfüllt ist. Aus Tab. 32 ist zu ersehen, daß die für a = 4,26 Å berechnete röntgenographische Dichte nur dann im experimentell bestimmten Dichtebereich liegt, wenn die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ungefähr 0,75 beträgt. Damit sind 3 Te-Atome und je 1,5 In- und Ag-Atome in der Elementarzelle zu lokalisieren.

Tab. 32 Röntgenographische Dichte von $AgInTe_2$-II für verschiedene Aufstellungen in Abhängigkeit von Z

Gitteraufstellung \ Z	0,25	0,5	0,75	1,0	2,0
I a = 3,01 Å	7,27	14,54	21,81	29,08	58,15
II a = 4,26 Å	2,57	5,13	7,70	10,27	20,53
III a = 6,02 Å	0,91	1,82	2,73	3,63	7,27

Nur die umrandeten Werte fallen in den experimentell bestimmten Dichtebereich von 6,8 - 7,5 g/cm^3.

3-zählige Punktlagen, die sich am besten dafür eignen würden, stehen jedoch in innenzentrierten Raumgruppen nicht zur Verfügung. Damit bleibt nur eine statistische Besetzung der Punktlage 6b mit $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $+(0,0,0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};)$ (in den Raumgruppen I23-T^3, Im3 - T_h^5, I432 - O^5, I43m - T_d^3, Im3m - O_h^9) mit Kationen und Anionen (Strukturmodell II/1).

Bei Verdoppelung der Gitterkonstanten von $3{,}01_1$ auf $6{,}02_2$ Å sind weitere Strukturmodelle möglich (Aufstellung III). Hierdurch erhält man die Interferenzbedingungen h+k+l = 2n und h,k,l, nur geradezahlig (Tab. 31). Damit ist sowohl eine innenzentrierte als auch eine flächenzentrierte Aufstellung möglich. Für erstere kommen aufgrund der Interferenzbedingungen (Reflexe (hhl) mit l = 2n, 2h + l = 4n treten auf) alle innenzentrierten Raumgruppen infrage. Aus räumlichen Gründen dürfen aber maximal 8-zählige Punktlagen besetzt sein. Damit können nur noch diejenigen Raumgruppen herangezogen werden, die 8-zählige oder niedriger-zählige Punktlagen aufweisen. Diese Raumgruppen sind: I23 - T^3, $I2_13$ - T^5, Im3 - T_h^5, Ia3 - T_h^7, I432 - O^5, I43m - T_d^3 und Im3m-O_h^9.

In den Raumgruppen I23 - T^3, I43m - T_d^3 kommen folgende Punktlagen infrage:

8c $x,x,x;\ x,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},x;$ + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};)$

6b $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;$ + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};)$

2a $0,0,0;$ + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};)$.

In den Raumgruppen Im3 - T_h^5 und I432 - O^5 steht in der Punktlage 8c für x der spezielle Wert $\frac{1}{4}$; die Punktlagen 6b und 2a sind mit 6b und 2a in den Raumgruppen T^3 und T_d^3 identisch.

In den Raumgruppen $I2_13$ - T^5 und Ia3 - T_h^7 sind keine prinzipiell neuen Anordnungen möglich. In Ia3 - T_h^7 sind die Punktlagen 6b und 2a zu einer besonderen Punktlage da zusammengefaßt. Raumgruppe $I2_13$ - T^5 hat nur eine 8-zählige Punktlage mit den Koordinaten:

8a $x,x,x;\ \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\bar{x};$ (a) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};)$.

In allen genannten Raumgruppen erhält man im Prinzip die gleichen Strukturmodelle, wenn man 8 Te-Atome auf die Punktlage 8c (bei T^3 und T_d^3 $x = \frac{1}{4}$) und die Kationen In und Ag statistisch über die Punktlagen 6b + 2a bzw. 8a (Raumgruppe T_h^7) verteilt. Raumgruppe T^5 führt ebenfalls zu dem gleichen Strukturmodell, wenn die Punktlage 8a für $x = \frac{1}{4}$ mit 8 Te-Atomen und für $x = 0$ statistisch mit den 8 Kationen besetzt wird. In diesen Strukturmodellen liegen die Anionen in den Mitten der 8 Achtelwürfel, während die Kationen Ag und In statistisch über die Ecken, Kantenmitten und Flächenmitten des Elementarwürfels verteilt sind. Dadurch wird jedes Kation von 8 Anionen umgeben und umgekehrt. Man erhält also eine Anordnung, die mit der oben beschriebenen CsCl-Struktur identisch ist. Alle dort gebrachten Einwände gelten auch hier sinngemäß. Insbesondere muß Z wesentlich kleiner [illegible] sein, damit eine vernünftige röntgenographische Dichte resultiert (Tab. 32).

[illegible] ist die Möglichkeit eines neuen Strukturmodells nur bei flächenzentrierter Aufstellung mit $a = 6{,}02_2$ Å gegeben. Auf Grund der Auslöschungsbedingungen kommen die Raumgruppen F23 - T^2, Fm3 - T_h^3, T$\bar{4}$3m - T_d^2, T$\bar{4}$3c - T_d^5, F432 - O^3, Fm3c - O_h^6 und Fm3m - O_h^7 infrage.

Die niedrigstzähligen Punktlagen der Raumgruppen T_d^2 und O_h^6 sind die 8-zähligen Punktlagen

8b $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$; + (0,0,0; 0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$; (a)) und

8a 0,0,0; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; + (" ").

Besetzt man die Punktlage 8b mit 8 Te-Atomen und die Punktlage 8a statistisch mit je 4 Ag- und 4 In-Atomen oder umgekehrt, so erhält man wiederum CsCl-Struktur (Strukturmodell III/1).

In den Raumgruppen T_h^3, O^3 und O_h^5 können folgende Punktlagen besetzt werden:

8c $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$; + (0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; (∂))

4b $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; + (" ")

4a 0,0,0; + (" ").

Auch hier erhält man CsCl-Struktur, wenn man die Punktlage 8c mit 8 Te-Atomen, die Punktlage 4b mit 4 Ag-Atomen und die Punktlage 4a mit 4 In-Atomen besetzt. Allerdings sind in diesem Fall die Kationen geordnet über verschiedene Gitterplätze verteilt (Strukturmodell III/2).

Ein grundsätzlich anderes Strukturmodell und Übereinstimmung mit der experimentellen Dichte erhält man, wenn man nur die 4-zähligen Punktlagen für die Lokalisierung der Atome heranzieht:
4 Te-Atome in 4b und 2 Ag- + 2 In-Atome statistisch in 4a oder umgekehrt, führen zu einer Anordnung, die mit der NaCl-Struktur identisch ist (Strukturmodell III/3).

In den Raumgruppen T^2 und T_d^2 stehen 2 weitere 4-zählige Punktlagen zur Verfügung:

4d $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$; + (0,0,0; $0,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ (∂)) 4c $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; + (0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;(

4b $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; + (" ") 4a 0,0,0; + (" "

Besetzt man die Punktlage 4b mit 4 Te-Atomen und die Punktlage 4a statistisch mit den 4 Kationen, so erhält man wiederum NaCl-Struktur.

Lokalisiert man die Kationen dagegen auf den Punktlagen 4d oder 4c, während die Anionen die Punktlagen 4a oder 4b besetzen, erhält man eine Anordnung, die mit der Zinkblendestruktur identisch ist (Strukturmodell III/4). Auch diese Anordnung ist mit der experimentellen Dichte vereinbar.

In Tab. 33 sind die R-Werte wiedergegeben, die bei den Intensitätsrechnungen für die oben genannten Strukturmodelle erhalten wurden. Für die Rechnungen wurden zunächst die unkorrigierten Intensitäten (Tab. Anh. C.12.) herangezogen.

Tab. 33 Strukturmodelle für $AgInTe_2$-II

Strukturmodell	Z	Struktur-Typ	Bemerkungen	R-Wert
I/ 1	0,25	α-Po	Kationen und Anionen statistisch verteilt	0,253
I/ 2	0,25	Defekt-CsCl	Kationen statistisch verteilt	1,099
II/ 1	0,75	Defekt-NbO	Kationen und Anionen statistisch verteilt	0,622
III/ 1	2	Defekt-CsCl	Kationen statistisch verteilt	1,105
III/ 2	2	Defekt-CsCl	Kationen geordnet	1,104
III/ 3	2	NaCl	Kationen statistisch verteilt	0,253
III/ 4	2	Zinkblende	Kationen statistisch verteilt	1,226

Wie aus Tab. 33 zu ersehen ist, führen die Modelle I/1 mit α-Po-Struktur und III/3 mit NaCl-Struktur zu den mit Abstand besten R-Werten von 25,3 %. Die Abfolge der berechneten Intensitäten ist in beiden Fällen gleich. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sich die Anordnungen I/1 und III/3 nur dadurch unterscheiden, daß in III/3 Kationen und Anionen auf verschiedenen Gitterplätzen lokalisiert sind, während in Aufstellung I/1 alle Atome statistisch verteilt sind. Durch die geordnete Verteilung von Kationen und Anionen in der NaCl-Struktur verdoppelt sich die Gitterkonstante auf 6,02 Å, die Elementarzelle wird flächenzentriert. Bei flächenzentrierten Gittern treten im allgemeinen auch die ungeradezahligen Reflexe (h+k+l = 2n+1) auf. Diese Reflexe werden jedoch beim $AgInTe_2$-II nicht beobachtet.

In Übereinstimmung damit stehen auch die Intensitätsrechnungen für $AgInTe_2$-II mit NaCl-Struktur (Aufstellung III/3), bei denen die Intensitäten für die Reflexe (111), (311), (331)... usw. sehr schwach berechnet wurden. Es ist bekannt, daß die Intensität dieser Reflexe ausschließlich vom Unterschied der Streubeiträge von Kationen und Anionen bestimmt wird. Ag, In und Te stehen jedoch im Periodensystem sehr nahe benachbart. Es kann also durch röntgenographische Methoden nicht festgestellt werden, ob $AgInTe_2$-II α-Po-Struktur mit statistischer Verteilung aller Atome oder NaCl-Struktur hat. Dieselbe Schwierigkeit tritt auch bei den Verbindungen PbTe[14], GeTe (HT-Modifikation)[15] und SnAs[16] auf, obwohl die Unterschiede der Streubeiträge in diesen Fällen sehr viel größer sind. Alle drei Beispiele werden in NaCl-Struktur beschrieben.

Aufgrund der Analogie von PbTe zu PbSe und PbS, bei denen NaCl-Struktur durch das Auftreten der Reflexe (111), (311)... usw. gesichert ist, erfolgt diese Beschreibung beim PbTe zu Recht. Bei den Verbindungen $AgInS_2$ [17] und $AgInSe_2$ [18] wurden durch HD-Umwandlungen ebenfalls NaCl-Strukturen gebildet. Beim $AgInS_2$ ist die NaCl-Struktur mit dem Auftreten der ungeradezahligen Reflexe gesichert. Damit kann auch für $AgInTe_2$-II aufgrund der Analogie NaCl-Struktur angenommen werden. Die Gitterkonstante von $AgInTe_2$-II beträgt also 6,02 Å. Zur Beschreibung läßt sich als höchstsymmetrische der infrage kommenden Raumgruppen Fm3m - O_h^5 heranziehen.

Der R-Wert für $AgInTe_2$-II beträgt nach Absorptionskorrektur ($\mu \cdot r = 3,5$) und Berücksichtigung eines Temperaturfaktors ($B = 1$ Å^2), 0,134. Dabei wurden die nicht beobachteten Reflexe ($h+k+l = 2n+1$) mit der Intensität 0,5 berücksichtigt. Die Intensität des schwächsten beobachteten Reflexes (444) beträgt dagegen 13 (Tab. Anh. C.14.).

Die kristallographischen Daten von $AgInTe_2$-II sind in Tab. 34 zusammengefaßt.

3.5.3.3. Verhalten von $AgInTe_2$-II bei Normaldruck

$AgInTe_2$-II ist bei Normaldruck und Zimmertemperatur längere Zeit haltbar. Nach 4 Monaten ließen sich nur kleine Mengen von Ag_2Te und einer Phase mit Defekt-Zinkblendestruktur ($a = 6,27$ Å) röntgenographisch nachweisen. Der Zerfall in Ag_2Te und eine Defekt-Zinkblende $Ag_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ erfolgt unter Volumenzunahme. Die Weiterreaktion dieser Zerfalls-

produkte zu $AgInTe_2$-I, die unter weiterer Volumenzunahme abläuft, begann bei 150° C, und war nach 24-stündigem Tempern bei 250° C abgeschlossen.
Bei erhöhten Temperaturen wandelte sich frisch dargestelltes $AgInTe_2$-II direkt in $AgInTe_2$-I um. Bei 150° C erfolgte die Reaktion nur langsam, bei 300° C lag nach 24 Stunden quantitativ $AgInTe_2$-I vor.

3.5.4. Defektphasen $Ag_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ mit NaCl-Struktur

Über die Bildung von HD-Defektphasen $Ag_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ mit NaCl-Struktur wurde bereits in Kap. 3.5.2. berichtet. Für die Indizierung der Pulverdiagramme dieser Phasen gilt das oben für $AgInTe_2$-II Gesagte. Auffällig ist die erhöhte Gitterkonstante der Phasen mit unvollständig gefülltem Kationenteilgitter. Um die Frage zu klären, ob sie auf die stärkere Fehlordnung zurückzuführen ist, und um die aus den Gitterkonstanten der Zinkblendephasen abgeleiteten Stöchiometrien zu erhärten, wurden die Verbindungen $Ag_{0,8}In_{2,4}Te_4$ (x = 0,27) und $Ag_{0,5}In_{2,5}Te_4$ (x = 0,17) synthetisiert und bei hohen Drucken untersucht. Sie kristallisieren bei Normaldruck im zinkblende-ähnlichen Thiogallatgitter[19]. Nach der Druckbehandlung bei 20 - 45 kbar und 200 - 600° C unter Scheren waren beide Verbindungen in HD-Modifikationen mit NaCl-Defektstruktur übergegangen. Wie erwartet, konnte hierbei keine Ag_2Te-Abspaltung nachgewiesen werden.

Die Gitterkonstanten der NaCl-Defektphasen, deren Interferenzen sehr scharf waren, betrugen $a = 6{,}04_5$ Å für $Ag_{0,5}In_{2,5}Te_4$ und $a = 6{,}04_0$ Å für $Ag_{0,8}In_{2,4}Te_4$. Das zeigt, daß die bei

Normaldruck gemessenen Gitterkonstanten der HD-Phasen mit NaCl-Struktur im System Ag_2Te - In_2Te_3 mit abnehmender Besetzung des Kationenteilgitters tatsächlich zunehmen, und daß diese Zunahme nicht durch einen höheren Fehlordnungsgrad der Defektphasen bedingt ist. Die Gitterkonstante von reinem In_2Te_3 (x = 0) mit NaCl-Defektstruktur beträgt a = 6,04$_5$ Å[9]. Daß es sich bei der durch Druckzersetzung von $AgInTe_2$ erhaltenen Defektphase mit a = 6,04$_5$ Å nicht um reines In_2Te_3 handelt, geht daraus hervor, daß diese Phase auch bei 45 kbar und 400° C erhalten wurde. Unter diesen Bedingungen liegt In_2Te_3 in der Bi_2Te_3-Struktur vor[9, 20]. Außerdem folgt aus den HD-Versuchen mit $Ag_{0,4}In_{2,6}Te_4$ und $Ag_{0,6}In_{2,4}Te_4$, daß der hohe Fehlordnungsgrad und die Unschärfe der Interferenzen der Hochdruckzersetzungsprodukte des $AgInTe_2$ nicht durch die bei den Druckreaktionen wirkenden Scherkräfte hervorgerufen wurden. Die starke Fehlordnung bei den bei einer Druckzersetzung anfallenden Produkte macht sich auch in der erhöhten Reaktivität des Zersetzungsgemisches bei Normaldruck bei Zimmertemperatur bemerkbar (Tab. 30).

Je niedriger die Temperatur bei der Druckzersetzung war, desto höher also der Fehlordnungsgrad, desto schneller wandelt sich die NaCl-Defektphase in eine Zinkblende-Defektphase um. Diese Defektzinkblende reagierte schon bei 150° C mit abgeschrecktem Ag_2Te in 24 Stunden zu einer Phase, die die Reflexe von $AgInTe_2$-I hatte. Allerdings waren die Interferenzen bei höheren Winkeln noch unscharf. Nach weiteren 24 Stunden bei 150° C wurde $AgInTe_2$-I mit den ursprünglichen Gitterdimensionen zurückerhalten.

Für eine Festkörperreaktion sind das außerordentlich milde Bedingungen. Es sei daran erinnert, daß zur Darstellung der Ausgangsverbindung $AgInTe_2$-I aus den binären Komponenten um 500 - 600° C höhere Reaktionstemperaturen erforderlich sind.

Die Rückreaktion von NaCl-Defektphasen mit Ag_2Te zu stöchiometrischem $AgInTe_2$-II unter Druck verläuft dagegen relativ langsam. Für diese Reaktion müssen Bedingungen eingehalten werden, unter denen $AgInTe_2$-II thermodynamisch stabil ist. Dabei können jedoch die bei der Druckzersetzung entstandenen Fehlordnungen rascher ausheilen.

Tab. 34 Kristallographische Daten von $AgInTe_2$-II

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm3m - O_h^5$
Achse:	$a = 6{,}02_2$ Å $\pm$ 0,003
Volumen der Elementarzelle:	$V = 218{,}4$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/ Elementarzelle:	2
Dichte (exp.):	$\varrho = 6{,}8 - 7{,}5$ g/cm^3
Dichte (röntg.):	$\varrho = 7{,}27$ g/cm^3
Punktlagen:	
Ag:	2 Ag statistisch in 4a
	0,0,0; + (0,0,0; 0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$; (a))
In:	2 In statistisch in 4a
	0,0,0; + (0,0,0; 0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$; (a))
Te:	4 Te in 4b
	$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$; + (0,0,0; 0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$; (a))
R-Wert:	0,134
Atomabstände:	
Ag - 6 Te	3,01 Å
In - 6 Te	3,01 Å
Te - 6 (Ag,In) stat.	3,01 Å
Ag - 12(Ag,In) stat. In - 12(In,Ag) stat. Te - 12 Te	4,26 Å

3.6. $CuInTe_2$

3.6.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $CuInTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Ein stöchiometrisches Gemenge von Cu (elektrolyt., gepulvert, Merck), In (Stücke, puriss., Fluka) und Te (Pulver, Merck) wurde in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und innerhalb von ca. 3 Stunden auf 1000° C erhitzt. Nach 12 Stunden bei 1000° C wurde noch 4 Tage bei 600° C getempert. Die erhaltenen Präparate waren mikroskopisch und röntgenographisch homogen. Die Debye-Scherrer-Diagramme konnten tetragonal mit den Achsen a = 6,19 Å und c = 12,38 Å indiziert werden (Lit. Werte[6]: a = 6,16 Å, c = 12,36 Å).

3.6.2. Übersicht über die Hochdruckversuche mit $CuInTe_2$

Die Ergebnisse aller Druckversuche sind in Tab. 35 zusammengefaßt; die aufgefundenen Phasen und ihre Umwandlungen können aus dem Reaktionsschema 3 entnommen werden.

Im Druckbereich bis 20 kbar wird die tetragonale ND-Modifikation $CuInTe_2$-I nicht verändert. Nach Druckbehandlung bei 20 - 25 kbar unter Scheren, bei Temperaturen von 500 - 650° C, traten neben den Pulverinterferenzen von $CuInTe_2$-I auch die Reflexe einer zweiten Komponente auf, deren Röntgendiagramm sich kubisch mit $a = 6{,}12_2$ Å indizieren ließ (Tab. Anh. C. 15.). Die Abfolge der neuen Interferenzen und ihre Intensitäten zeigten große Ähnlichkeit mit der NaCl-Phase $AgInTe_2$-II. Intensitätsrechnungen (siehe Kap. 3.6.3.2.) ergaben, daß die neue Phase $CuInTe_2$-II tatsächlich NaCl-Struktur hat. Die

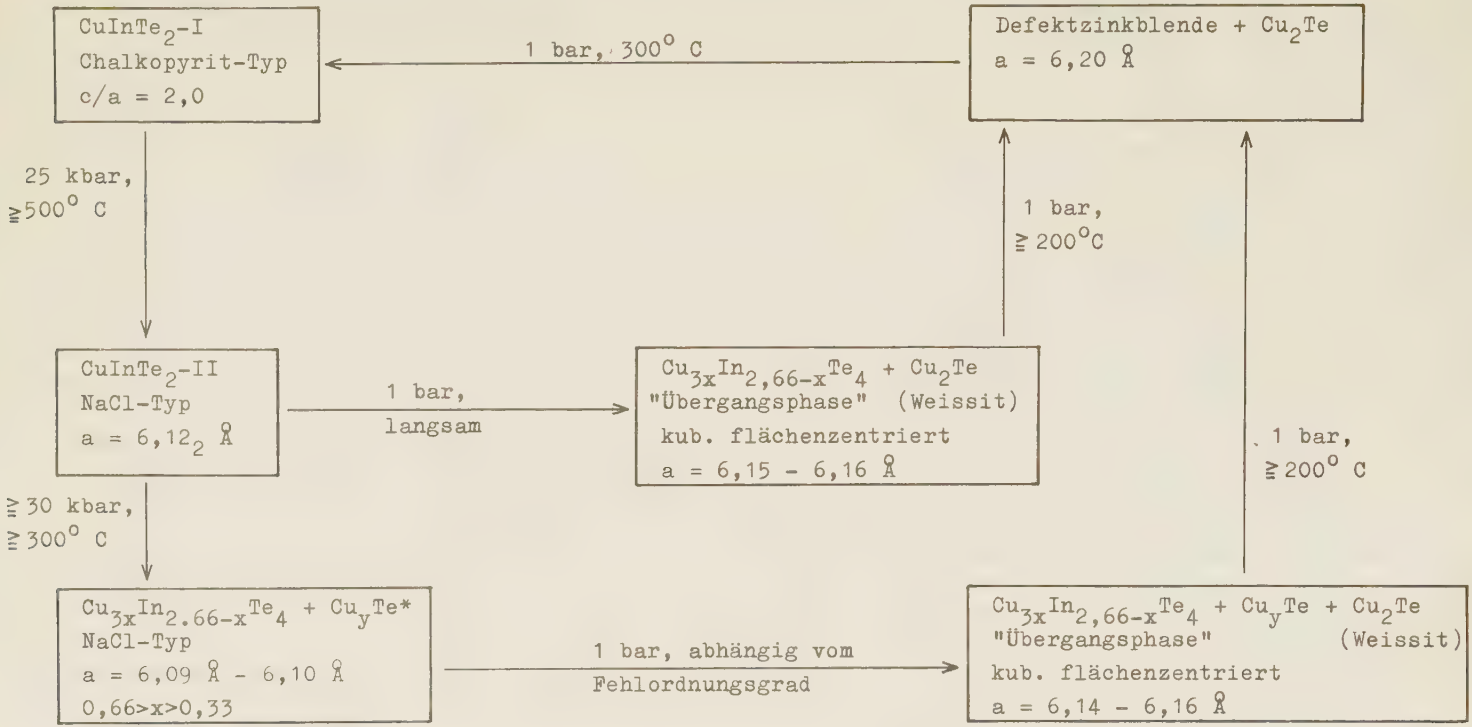
Tab. 35 Versuchsbedingungen und Ergebnisse bei der Druckbehandlung von $CuInTe_2$

Druck (kbar)	Temp. (°C)	Dauer der Druckbehandlung (min) mit Scheren	Dauer der Druckbehandlung (min) ohne Scheren	Druckstempel	Ringmat.	Röntgenograph. nachgewiesene Phasen in den Reaktionsprodukten: NaCl-Phase	"Übergangs-Phase"	$CuInTe_2$-I	Weissit	Rickardit	Vulcanit	$Cu_{1,5}Te$ kub; fl.z.
15	680	-	15	Stahl	Fe	-	-	++	-	-	-	-
20	570	45	120	"	"	+	-	++	-	-	-	-
25	500	45	15	"	"	(+)	-	++	-	-	-	-
25	570	45	120	"	"	++	-	+	-	-	-	-
25	650	20	40	"	"	+	-	++	-	-	-	-
27	470	45	15	"	"	-	-	++	-	-	-	-
30	400	30	90	"	"	-	-	++	-	-	-	-
30	450	30	30	"	"	-	-	++	-	-	-	-
30	500	30	30	"	"	-	++	++	-	+	+	-
30	570	45	90	"	"	-	++	+	+	-	-	-
35	570	30	30	"	"	-	++	-	-	+	-	+
45	200	30	60	"	"	-	-	++	-	-	-	-
45	300	60	60	"	"	-	+	++	-	-	-	-
45	350	60	60	"	"	-	++	-	-	+	-	-
45	400	30	60	"	"	-	++	-	+	+	-	-
45	560	30	45	"	"	-	++	-	-	+	(+)	-
45 ↓ 50	400	45 -	15 60	Hartmet.	"	-	++	-	+	+	-	-
45 ↓ 80	400	30 -	45 60	"	"	-	++	-	+	+	-	-

↓ = die Reaktionsbedingungen wurden während des Druckversuches geändert

++ = Hauptbestandteil
+ = Nebenbestandteil
(+) = Spuren
- = nicht nachweisbar

Reaktionsschema 3: Phasenumwandlungen des $CuInTe_2$



*p = 30 kbar, 500° C, Weissit (y = 2,0)
p > 30 kbar, 300-500° C, Rickardit (y = 1,6)

Volumenänderung bei der Umwandlung $CuInTe_2$-I $\longrightarrow$ $CuInTe_2$-II beträgt -3,3 %.

Druckbehandlung bei 30 kbar oder noch höheren Drucken unter Scheren führte bei 300 - 570° C zu einer Phase mit NaCl-Struktur, die aber im Vergleich zu $CuInTe_2$-II verkürzte Gitterkonstanten von $6{,}08_7$ - 6,11 Å aufwies. Außerdem ließen sich noch die Reflexe verschiedener Cu-Telluride röntgenographisch nachweisen. Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Reaktionsbedingungen und der Stöchiometrie dieser Cu-Telluride: Lange Reaktionszeiten (2 Stunden), hohe Drucke (80 kbar) und niedrige Temperaturen (300 - 500° C) begünstigen die Bildung von Rickardit Cu_xTe ($1{,}50 \geqq x \geqq 1{,}37$), während kurze Reaktionszeiten (1 Std.), hohe Temperaturen (570° C) und Drucke, die nur knapp über 30 kbar liegen, die Entstehung von Weissit Cu_xTe ($2 \geqq x \geqq 1{,}75$) begünstigen. Das Auftreten der verschiedenen Cu-Te-Phasen läßt sich am einfachsten unter der Annahme deuten, daß bei hohen Drucken eine Disproportionierung von Cu_2Te eintritt. Für reines Cu_2Te wurde nachgewiesen, daß die Disproportionierung bis zu den Endprodukten $CuTe_2$ + 3Cu führen kann[21]. Über den Mechanismus dieser Zersetzung und die dabei auftretenden Zwischenstufen ist allerdings noch nichts bekannt. Bei den eigenen Versuchen führte die Disproportionierung von Cu_2Te im allgemeinen zu Rickardit, in einigen Fällen auch zu geringen Mengen Vulcanit (CuTe). $CuTe_2$ konnte nicht beobachtet werden.

3.6.3. Die Hochdruckphase $CuInTe_2$-II

3.6.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Wie bereits berichtet, wird $CuInTe_2$-II durch Druckumwandlung von $CuInTe_2$-I bei 20 - 25 kbar und Temperaturen von 500-650° C unter Scheren erhalten. Nach dem Abschrecken auf Zimmertemperatur ist $CuInTe_2$-II bei Normaldruck metastabil. Aufgrund des relativ kleinen Stabilitätsgebietes von $CuInTe_2$-II und des großen Druckgradienten in der Simple-Squeezer-Apparatur konnte es in unzersetzter Form nur im Gemenge mit $CuInTe_2$-I erhalten werden. Es treten jedoch keine Koinzidenzen der Reflexe von $CuInTe_2$-I und $CuInTe_2$-II auf, die die Auswertung der Röntgendiagramme erschweren könnten. Das Pulverdiagramm des $CuInTe_2$-II läßt sich kubisch indizieren, wobei wie beim $AgInTe_2$-II (Tab. 31) mehrere Aufstellungen möglich sind.

3.6.3.2. Strukturbestimmung

Für $CuInTe_2$-II gelten dieselben Überlegungen, die schon für die Strukturbestimmung des $AgInTe_2$-II beschrieben wurden (siehe Kap. 3.5.3.2.). Auch hier sind sieben sinnvolle Strukturvorschläge möglich, die in Tab. 36 zusammen mit den Ergebnissen der Intensitätsrechnungen wiedergegeben sind. Wie beim $AgInTe_2$-II wurden auch hier zunächst die unkorrigierten Intensitäten herangezogen.
Aus Tab. 36 geht hervor, daß auch beim $CuInTe_2$-II die Modelle I/1 mit α-Po-Struktur und III/3 mit NaCl-Struktur zu den besten R-Werten führen. Auch beim $CuInTe_2$-II kann also mit röntgenographischen Methoden nicht eindeutig entschieden werden, ob Strukturmodell I/1 oder III/3 realisiert ist (siehe Kap. 3.5.3.2

Aus Analogiegründen kann jedoch angenommen werden, daß auch $CuInTe_2$-II NaCl-Struktur hat. Der R-Wert für Modell III/3 ist geringfügig schlechter als für Modell I/1. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Reflexe mit h+k+l = 2n + 1 bei der Aufstellung III berücksichtigt werden müssen. Die nicht beobachteten Reflexe mit h+k+l = 2n + 1 wurden für die Intensitätsrechnungen mit Intensität 0,5 eingegeben. Die Intensität des schwächsten beobachteten Reflexes (444) beträgt dagegen 7,5. Von den nicht beobachteten hat der Reflex (111) die höchste berechnete Intensität. Diese ist immer noch um 27 % schwächer als die des Reflexes (444).

Nach Absorptionskorrektur ($\mu \cdot r = 3,5$) und Berücksichtigung eines Temperaturfaktors B = 1,3 $Å^2$ wurde ein R-Wert von 0,155 erhalten (Tab.Anh.C.16.). Die kristallographischen Daten von $CuInTe_2$-II sind in Tab. 37 wiedergegeben.

Tab. 36 Strukturmodelle für $CuInTe_2$-II

Strukturmodell	Z	Struktur-Typ	Bemerkungen	R-Wert
I/1	0,25	α-Po	Kationen und Anionen statistisch verteilt	0,270
I/2	0,25	Defekt-CsCl	Kationen statistisch verteilt	0,928
II/1	0,75	Defekt-NbO	Kationen und Anionen statistisch verteilt	0,495
III/1	2	Defekt-CsCl	Kationen statistisch verteilt	0,942
III/2	2	Defekt-CsCl	Kationen geordnet	0,919
III/3	2	NaCl	Kationen statistisch verteilt	0,287
III/4	2	Zinkblende	Kationen statistisch verteilt	1,181

Tab. 37 Kristallographische Daten von $CuInTe_2$-II

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe	$Fm3m - O_h^5$
Achse:	$a = 6{,}12_2$ Å $\pm$ 0,005 Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 299{,}4$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/ Elementarzelle:	2
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6{,}28$ g/cm^3
Punktlagen:	
Cu:	2 Cu statistisch in 4a
	0,0,0; + (0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; (a))
In:	2 In statistisch in 4a
	0,0,0; + (0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; (a))
Te:	4 Te in 4b
	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; + (0,0,0; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; (a))
Atomabstände:	
Cu - 6Te	3,06 Å
In - 6Te	3,06 Å
Te - 6 (Cu,In) stat.	3,06 Å
Cu - 12Cu (In) stat. In - 12In (Cu) stat. Te - 12Te	4,33 Å
R-Wert:	0,155

3.6.3.3. Rückumwandlung von $CuInTe_2$-II bei 1 bar

$CuInTe_2$-II wandelt sich bei Normaldruck und Temperaturen von 20 - 300° C nicht direkt in die rein tetraedrisch koordinierte ND-Modifikation $CuInTe_2$-I um, sondern geht unter Abspaltung von Cu_2Te (Weissit) zunächst in eine Defektphase der Stöchiometrie $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ mit der Gitterkonstanten a = 6,15 - 6,16 Å über. Die Geschwindigkeit, mit der diese Zersetzungsreaktion abläuft, ist stark temperaturabhängig. Bei 20° C waren nach 3 - 4 Wochen erst Spuren von Cu_2Te nachzuweisen, während bei 150° C schon nach 24 Stunden größere Mengen von Weissit neben $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ vorlagen. Mit zunehmendem Reaktionsgrad steigt die Gitterkonstante der Defektphase kontinuierlich auf 6,18 - 6,19 Å an. Gleichzeitig tritt eine charakteristische Veränderung der Röntgendiagramme ein: die Reflexe (111), (311) und (331), die bei $CuInTe_2$-II nicht beobachtet werden können, gewinnen immer mehr an Intensität, während die Interferenzen (200) und (420) kontinuierlich an Intensität verlieren. Eine Deutung für diese Beobachtung wird im nächsten Abschnitt gegeben.

Nach 6-tägigem Tempern bei 200° C hatte sich die Gitterkonstante auf a = 6,20 Å erhöht. Die Reflexe zeigten eine Intensitätsabfolge, die einer Phase mit Zinkblendestruktur entspricht; daneben lag immer noch Cu_2Te vor. Erst bei 300° C reagierte das Zersetzungsgemisch innerhalb von 24 Stunden zu $CuInTe_2$-I mit den Achsen a = 6,19 Å und c = 12,38 Å zurück.

3.6.4. Defekt- und Übergangsphasen $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$

$CuInTe_2$-II geht bei Drucken über 30 kbar und Temperaturen über 300° C unter Abspaltung von Cu_2Te in eine kubisch-flächenzentrierte Defektphase der Stöchiometrie $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ über; deren Gitterkonstante mit a = 6,09 - 6,10 Å geringfügig kleiner als die der stöchiometrischen NaCl-Phase $CuInTe_2$-II ist. Das Röntgendiagramm der Defektphase ist dem der stöchiometrischen Hochdruckphase $CuInTe_2$-II sehr ähnlich. Allerdings treten die Reflexe (111), (311) und (331), die beim $CuInTe_2$-II nicht beobachtet werden konnten, mit schwacher Intensität auf (Tab.Anh.C.17.). Dabei zeigte sich ein Zusammenhang zwischen den relativen Intensitäten dieser Reflexe und den p,T-Bedingungen des Druckversuchs: bei Temperaturen von 600° C und Drucken von 30 kbar traten die ungeradezahligen Reflexe mit sehr geringer Intensität auf. Hohe Drucke (40 - 80 kbar), niedrige Temperaturen (300 - 500° C) und längere Reaktionszeiten ließen ihre Intensitäten ansteigen. Bei Normaldruck und Zimmertemperatur ist die Defektphase metastabil. Nach 6 Monaten konnte röntgenographisch keine Veränderung beobachtet werden. Tempert man bei 100° C, so erfolgt schon nach 6 Stunden eine Aufweitung der Elementarzelle: die Gitterkonstanten steigen auf 6,14 Å an. Diese Aufweitung geht unter weiterer Abspaltung von Cu_2Te vor sich. Nach 24-stündigem Tempern bei 150° C erhält man eine Defektphase mit a = 6,16 Å, deren Reflexe (111), (311) und (331) merklich an Intensität gewonnen haben. Die weitere Rückumwandlung in $CuInTe_2$-I verläuft analog zur Rückumwandlung des $CuInTe_2$-II über eine Defektphase mit Zinkblendestruktur.

Die Gitterkonstanten der kubisch-flächenzentrierten Defektphasen im System Cu_2Te-In_2Te_3 können je nach Darstellungsbedingungen sehr stark schwanken. Nach der Druckzersetzung erhält man Werte von 6,09 - 6,10 Å, während bei der Zersetzung von $CuInTe_2$-II beim Tempern unter Normaldruck Gitterkonstanten von 6,15 - 6,16 Å gemessen wurden. Die Intensitäten unterscheiden sich dabei relativ wenig. Erst mit zunehmender Temperdauer ändern sich die Intensitäten stärker, während die Gitterkonstanten vergleichsweise kleinen Änderungen unterworfen sind. Dabei fällt auf, daß beim Tempern der NaCl-Phase im Gegensatz zu $AgInTe_2$ zunächst keine Phase entsteht, deren Reflex- und Intensitätsabfolge auf einheitlich tetraedrische Koordination aller Kationen hinweist.

Tab. 38 Vergleich der berechneten Intensitäten (IBER) und der beobachteten Intensitäten (IOBS) für Defektphasen $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ bei Variation von x (alle Kationen sind oktaedrisch koordiniert)

x	0,667	0,500	0,333	0,167	0	
hkl	IBER	IBER	IBER	IBER	IBER	IOBS
111	7,2	9,1	11,4	13,8	16,9	25
200	165,5	164,0	164,0	162,0	161,9	85
220	123,5	122,0	122,8	121,7	122,0	135
311	3,7	4,6	5,5	6,6	8,0	25
331	1,4	1,7	2,1	2,4	2,9	10
444	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9

Die Werte für IBER wurden auf den schwächsten beobachteten Reflex (444) normiert.

Wie Intensitätsrechnungen zeigen (Tab. 38), können die Reflexe

(111), (311) und (331) bei einer Defektphase $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$, in der nur Oktaederlücken besetzt sind (NaCl-Defektstruktur), nicht beobachtet werden. Bei allen durch Druckzersetzung erhaltenen Phasen traten diese Reflexe jedoch nach dem Abschrecken auf. Aus Tab. 39 geht hervor, daß dieser röntgenographische Befund nur zu erklären ist, wenn im Anionengitter der Defektphase auch Tetraederplätze besetzt sind. Da ein Übergang in tetraedrische Koordination der Kationen mit einer Dichteabnahme verbunden ist, müssen unter Druck NaCl-Defektphasen vorgelegen haben, deren Kationen noch alle oktaedrisch koordiniert waren. Beim Entspannen auf Atmosphärendruck und vor allem beim anschließenden Tempern wandert ein Teil der Kationen von Oktaederplätzen auf Tetraederplätze des kubisch dichtesten Anionengitters. Die bisherigen Kenntnisse über das Koordinationsverhalten von Kupfer und Indium sprechen dafür, daß Indium zunächst auf Oktaederplätzen verbleibt und bevorzugt Kupfer auf Tetraederplätze wandert. Die Werte von Tab. 39 wurden unter dieser Annahme berechnet. Die Geschwindigkeit des Übergangs von oktaedrischer in tetraedrische Koordination hängt stark vom Fehlordnungsgrad der Defektphasen ab. Hierdurch erklären sich die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der bei verschiedenen p,T-Bedingungen dargestellten Präparate.

Aus den röntgenographischen Daten kann nicht entschieden werden, welche Stöchiometrie die Defektphasen $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ haben. Um Anhaltspunkte zu erhalten, wurde die Verbindung $Cu_{0,5}In_{2,5}Te_4$ synthetisiert und bei hohen Drucken untersucht. $Cu_{0,5}In_{2,5}Te_4$ kristallisiert bei Normaldruck im zinkblendeähnlichen Thiogallatgitter. Bei der Druckbehandlung mit 45 kbar

Tab. 39 Die berechneten Intensitäten (IBER) der charakteristischen Reflexe (111), (200) und (444) von Defektphasen $Cu_{3x}In_{2,66-x}Te_4$ in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und von der Anzahl der besetzten Tetraederlücken

$x = 0,667$ ($Cu_2In_2Te_4$)													
	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	
Cu	100%	-	65%	35%	35%	65%	20%	80%	10%	90%	-	100%	
In	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	
hkl	IBER		IBER		IBER		IBER		IBER		IBER		IOBS
111	7,2		14,4		23,6		29,2		33,5		37,9		25
200	165,5		131,5		105,7		93,5		86,0		78,7		85
220	123,5		124,0		124,0		124,1		124,1		124,1		135
444	9,0		9,0		9,0		9,0		9,0		9,0		9
$x = 0,5$ ($Cu_{1,5}In_{2,16}Te_4$)													
	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	
Cu	100%	-	65%	35%	35%	65%	20%	80%	10%	90%	-	100%	
In	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	100%		
hkl	IBER		IBER		IBER		IBER		IBER		IBER		IOBS
111	9,1		14,7		21,4		25,2		28,2		31,2		25
200	164,0		138,5		118,1		108,5		104,2		99,2		85
220	122,0		122,0		122,2		122,2		122,3		122,6		135
444	9,0		9,0		9,0		9,0		9,0		9,0		9
$x = 0,333$ ($CuIn_{2,33}Te_4$)													
	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	OL	TL	
Cu	100%	-	65%	35%	35%	65%	-	100%	-	100%	-	100%	
In	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	90%	10%	80%	20%	
hkl	IBER		IBER		IBER		IBER		IBER		IBER		IOBS
111	11,4		15,2		19,4		25,2		33,1		42,5		25
200	164,0		146,0		131,5		115,0		98,2		82,3		85
220	122,7		122,8		123,0		123,0		123,0		123,0		135
444	9,0		9,0		9,0		9,0		9,0		9,0		9

OL = Oktaederlücken TL = Tetraederlücken

*Die beobachteten Intensitäten (IOBS) wurden nach einem Druckversuch bei 45 kbar und 400°C nach 90 Minuten Reaktionszeit, unter Scheren, erhalten.

und 400° C wurde jedoch keine NaCl-Defektphase dieser Stöchiometrie erhalten. Die Pulverdiagramme konnten bisher noch nicht endgültig gedeutet werden.

Die Tab. 39 zeigt, wie sich die Intensitätsverhältnisse der Reflexe (111), (200), (220) und (444) in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Anzahl der besetzten Tetraederlücken ändern. Da $Cu_{0,5}In_{2,5}Te_4$ unter Druck nicht zu einer NaCl-Phase reagiert, wurde x nur im Bereich 0,66 - 0,33 variiert. Die berechneten Intensitäten wurden mit den Intensitäten eines bei 45 kbar und 400° C durch Zersetzung von $CuInTe_2$ erhaltenen Präparates verglichen.
Aus Tab. 39 geht hervor, daß das charakteristische Intensitätsverhältnis der Reflexe (111) und (200), das bei den Übergangsphasen des $CuInTe_2$ beobachtet wird, auf besetzte Tetraederlücken zurückzuführen ist. Dabei wird die beste Übereinstimmung gefunden, wenn ca. 20 - 30 % des Streubeitrages des Kationenteilgitters auf Tetraederplätzen lokalisiert ist. Die durchgeführten Intensitätsrechnungen geben keine Aufschlüsse über die Stöchiometrien der Übergangsphasen. Unmittelbar nach dem Abschrecken müssen schon ca. 60 - 80 % der Cu-Atome auf Tetraederlücken übergegangen sein, wenn man eine Stöchiometrie von $Cu_2In_2Te_4$ (x = 0,66) oder von $Cu_{1,5}In_{2,16}Te_4$ (x = 0,5) annimmt. Bei einer Stöchiometrie $CuIn_{2,33}Te_4$ (x = 0,33) müssen neben allen Cu-Atomen auch In-Atome auf Tetraederlücken lokalisiert werden, damit Übereinstimmung mit der beobachteten Intensitätsabfolge erhalten wird.

Das Rückumwandlungsverhalten der HD-Phasen mit NaCl-Struktur

im System Cu_2Te-In_2Te_3 unterscheidet sich damit grundlegend von dem aller anderen bisher untersuchten ternären Chalkogenide; der Übergang aus der metastabilden HD-Phase mit oktaedrischer Koordination in die stabile ND-Phase mit tetraedrischer Koordination vollzieht sich bei Atmosphärendruck kontinuierlich in einer Phase, in der gleichzeitig Tetraeder- und Oktaederlücken der kubisch dichtesten Anionenpackung besetzt sind. Diese Koordination bedeutet aber, daß statistisch relativ kurze Kation-Kation-Abstände (2,6 Å) auftreten müssen. Die Wahrscheinlichkeit für diese kurzen Abstände ist bei gegebenem Verhältnis von besetzten Oktaederlücken zu besetzten Tetraederlücken umso kleiner, je geringer die Besetzung des Kationenteilgitters ist. Hieraus erklärt sich, daß die "Zwischenzustände" nur bei Defektphasen gefunden wurden. Bei der Rückumwandlung der stöchiometrischen Phase $CuInTe_2$-II treten sie nur auf, wenn vorher durch Cu_2Te-Abspaltung die Besetzung des Kationenteilgitters verringert wurde.

3.7. $AgGaTe_2$

3.7.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgGaTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Ein stöchiometrisches Gemenge von Ag (krist., 99,999 %, Schuchardt), Ga (grobgranuliert, 99,999 %, Schuchardt) und Te (krist. Stücke, 99,9995 %, Schuchardt) wurde nach dem üblichen Verfahren (Anhang A) in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen, langsam auf 1000° C erhitzt und 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde noch 6 Tage bei 600° C getempert. Die so erhaltenen Präparate waren homogen, die Röntgendiagramme ließen sich tetragonal mit den Achsen a = 6,29 Å und c = 11,95 Å indizieren (Lit. Werte[6]: a = 6,29 Å, c = 11,94 Å).

3.7.2. Übersicht über die Hochdruckversuche mit $AgGaTe_2$

Bei der Untersuchung von $AgGaTe_2$ im Druckbereich bis 50 kbar und Temperaturen bis 600° C trat ein markanter Einfluß der Scherkräfte zutage. Die Ergebnisse aller Druckversuche sind in Tab. 40 zusammengefaßt; die aufgefundenen Phasen und ihre Umwandlungen können aus dem Reaktionsschema 4 entnommen werden.

3.7.2.1. Versuche ohne Scheren

Ein statischer Druck von 20 kbar ohne Scherkräfte verändert bei einer Reaktionstemperatur von 300° C die tetragonale Ausgangsmodifikation $AgGaTe_2$-I nicht. Geht man bei gleicher Temperatur zu höheren Drucken über, wird das tetragonale Chalko-

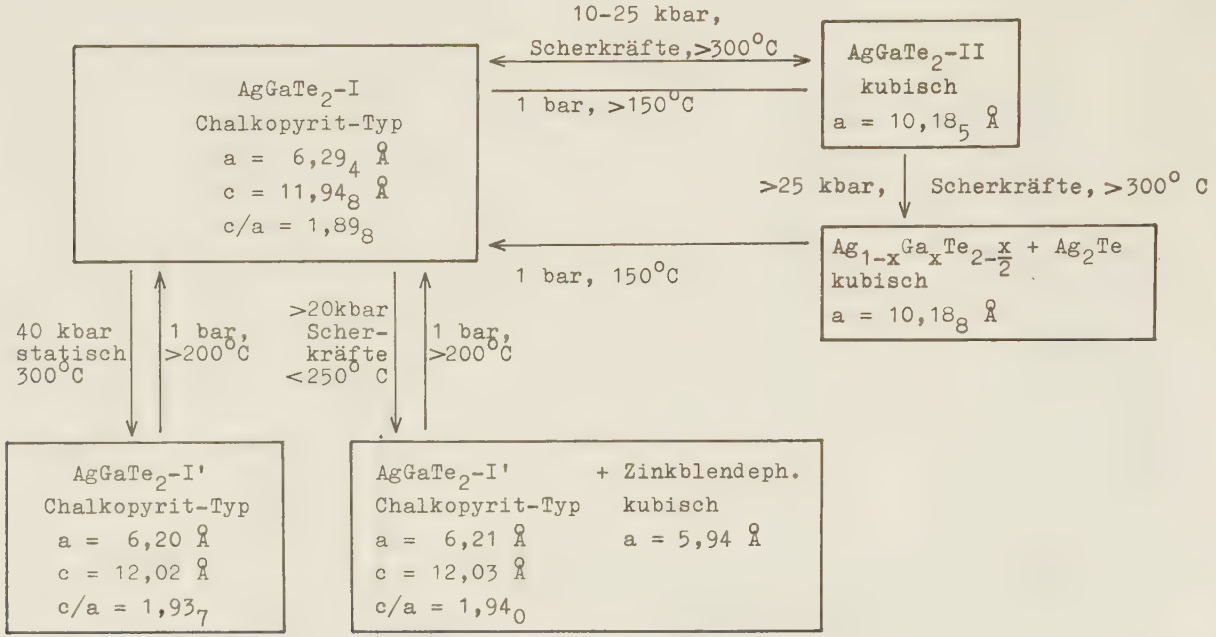
Tab. 40 Versuchsbedingungen und Ergebnisse bei den Druckreaktionen von $AgGaTe_2$

Druck (kbar)	Temp. (°C)	Dauer der Druckbehandlung (min) mit Scheren	ohne	Druckstempel	Ringmat.	Röntgenograph. nachgewiesene Phasen in den Reaktionsprodukten				
						$AgGaTe_2$-I	$AgGaTe_2$-I'	Znbl.-Phase	$AgGaTe_2$-II	Ag_2Te
5	300	60	60	Stahl	Fe	++	–	–	–	–
10	300	60	60	"	"	+	–	–	++	–
15	600	30	60	"	"	–	–	–	++	–
20	200	60	90	"	"	–	++	+	–	–
20	280	45	30	"	"	++	–	–	–	–
20	300	60	90	"	"	–	–	–	++	–
20	300 ↓ 200	60 90	60 30	"	"	–	–	–	++	–
20	300	–	135	"	"	++	–	–	–	–
20	400	30	30	"	"	–	–	–	++	–
20	500	30	30	"	"	–	–	–	++	–
25	400	30	30	"	"	–	–	–	++	(+)
30	300	60	60	"	"	–	–	–	++	+
30	400	30	30	"	"	–	–	–	++	+
40	200	–	120	"	"	–	++	–	–	–
45	200	60	60	"	"	–	++	+	–	–
45	220	60	60	"	"	–	++	+	–	(+)
45	250	60	60	"	"	–	++	–	–	–
45	300	60	60	"	"	–	–	–	++	+
45	400	60	60	"	"	–	–	–	++	++

↓ = die Reaktionsbedingungen wurden während des Druckversuches geändert.

++ = Hauptbestandteil
\+ = Nebenbestandteil
(+) = Spuren
– = nicht nachweisbar

Reaktionsschema 4 Phasenumwandlungen des $AgGaTe_2$



pyritgitter deformiert: Die a-Achse verkürzt sich nach der Druckbehandlung bei 40 kbar und 300° C von $6,29_4$ Å auf $6,20_3$ Å, das Achsenverhältnis steigt von $c/a = 1,89_8$ auf $c/a = 1,93_7$ an. Das Elementarzellvolumen der neuen Phase ($AgGaTe_2$-I') ist um 2,4 % kleiner als das der Ausgangsphase. Tempert man $AgGaTe_2$-I' bei Atmosphärendruck und Temperaturen über 200° C, liegt nach 24 Stunden wieder die ursprüngliche Chalkopyritphase vor.

3.7.2.2. Versuche mit Scheren

Bei der Druckbehandlung unter Scheren treten in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionen auf:

1) Im Druckbereich zwischen 20 und 50 kbar bei einer Reaktionstemperatur unter 250° C wandelt sich $AgGaTe_2$-I in ein Gemenge zweier tetraedrisch koordinierter Phasen um. Neben der schon beschriebenen deformierten Chalkopyritphase $AgGaTe_2$-I' tritt eine Phase mit Zinkblendestruktur (a = 5,94 Å) auf, die sich bei Atmosphärendruck und 150° C mit großer Geschwindigkeit in $AgGaTe_2$-I' umwandelt. Die Ausgangsmodifikation wird bei Temperaturen >200° C zurückerhalten.

2) Bei einer Reaktionstemperatur von 300° C unter Scheren tritt bei 10 kbar teilweise, bei 15 - 25 kbar vollständige Umwandlung des $AgGaTe_2$-I in eine weitere HD-Phase ein, deren Röntgendiagramm sich kubisch mit $a = 10,18_5$ Å indizieren läßt ($AgGaTe_2$-II). $AgGaTe_2$-II wandelt sich bei Atmosphärendruck direkt in die Ausgangsmodifikation $AgGaTe_2$-I um. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt stark von der

Temperatur ab. Bei 150° C ist die Rückumwandlung in $AgGaTe_2$-I innerhalb mehrerer Tage, bei 500° C in ca. 30 sec. vollständig abgelaufen.

Das unterschiedliche Verhalten von $AgGaTe_2$ unter Druck bei 200° C und 300° C ist nicht thermodynamisch bedingt. Führt man die Druckreaktion bei 20 kbar und 300° C durch und kühlt dann unter Aufrechterhaltung der Scherkräfte auf 200° C ab, so erhält man quantitativ $AgGaTe_2$-II. Das bedeutet, daß bei 200° C die Aktivierungsenergie für den Übergang der Kationen aus der zinkblende-ähnlichen tetraedrischen Koordination selbst beim Einwirken von Scherkräften nicht aufgebracht wird.

3) Behandelt man $AgGaTe_2$-II bei Drucken über 25 kbar und Temperaturen über 300° C, so treten neben den Reflexen von $AgGaTe_2$-II auch Interferenzen von monoklinem Ag_2Te (Hessit) auf. Nach BANUS und FINN[12] gibt es zwei HD-Phasen des Ag_2Te, die bei einer Temperatur von 150° C im Druckbereich zwischen 10 und 20 kbar entstehen. Beide HD-Phasen Ag_2Te-II und Ag_2Te-III wandeln sich bei Zimmertemperatur und Normaldruck rasch in Ag_2Te-I (Hessit) um.

Bei der Druckzersetzung von $AgGaTe_2$ entstehen also die HD-Modifikation Ag_2Te-III und eine Defektphase $Ag_{1-x}Ga_{1+\frac{x}{3}}Te_2$. Die Intensitäten der Pulverinterferenzen und die Gitterkonstante der Defektphase $Ag_{1-x}Ga_{1+\frac{x}{3}}Te_2$ zeigen nur geringe Unterschiede zu $AgGaTe_2$-II (Tab.Anh.C.18,19.).

Nach 24-stündigem Tempern des Zersetzungsgemisches bei 150° C erfolgte quantitative Rückumwandlung in $AgGaTe_2$-I.

Um eine Aussage über die ungefähre Stöchiometrie der Defektphase $Ag_{1-x}Ga_{1+\frac{x}{3}}Te_2$ machen zu können, wurde eine Reihe von Verbindungen mit abnahmendem Gehalt an Ag_2Te bis zu einer Stöchiometrie $Ag_{0,4}Ga_{1,2}Te_2$ synthetisiert. Die Umwandlung in eine dem $AgGaTe_2$-II entsprechende HD-Modifikation gelang bei 20 kbar und 500° C. Auch hier waren Unterschiede der Intensitäten und Gitterkonstanten zum $AgGaTe_2$-II nur schwach bemerkbar (Tab.Anh.C.20.).

Der Homogenitätsbereich von kubischem $AgGaTe_2$ a = 10,18$_5$ Å ist also bei abnehmendem Ag_2Te und zunehmenden Ga_2Te_3-Gehalten sehr groß. Das Auftreten einer HD-Phase vom $AgGaTe_2$-II-Typ ist jedoch an die Gegenwart von Ag_2Te gebunden, da Ga_2Te_3 als Endglied der Reihe $Ag_{1-x}Ga_{1+\frac{x}{3}}Te_2$ für x = 1 unter analogen Reaktionsbedingungen zu einer HD-Phase reagiert, deren Debye-Scherrer-Diagramm nicht indiziert werden konnte[9].

Die Phasenbreite von $AgGaTe_2$-II bei Ag_2Te-Gehalten über 50 Mol % ist nicht so groß. Die Phase $Ag_{1,6}Ga_{0,8}Te_2$ ging unter Druck in eine HD-Modifikation über, deren Pulverdiagramm keine Ähnlichkeit mit $AgGaTe_2$ hat[22]. Es konnte bisher noch nicht indiziert werden.

3.7.3. Die Hochdruckphase $AgGaTe_2$-II

3.7.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Druckbehandlung von $AgGaTe_2$-I bei 15 - 25 kbar bei Temperaturen über 300° C unter Scheren führt zu quantitativer Umwandlung in $AgGaTe_2$-II. Bei Temperaturen über 500° C und einem

Druck von 20 kbar erfolgt die Umwandlung auch ohne Scheren. Das Pulverdiagramm von $AgGaTe_2$-II läßt sich mit a = 10,18$_5$ Å kubisch primitiv indizieren (Tab.Anh.C.18.). Da in den Pulverdiagrammen keine Reflexe (h00) beobachtet werden konnten, kann die Möglichkeit einer Auslöschungsbedingung (h00) nur für h = 2n (oder 4n) nicht ausgeschlossen werden. Weitere Interferenzbedingungen waren nicht zu beobachten.

Wie schon mehrfach erwähnt, reichen die bei Druckversuchen im "Simple Squeezer" erhaltenen Probenmengen für eine experimentelle Dichtebestimmung nicht aus. Im vorliegenden Fall konnte die Dichte an einer Probe bestimmt werden, die in einer "Belt"-Apparatur bei 20 kbar und 900° C dargestellt wurde.*

Die mit Toluol als Sperrflüssigkeit pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt 7,04 g/cm^3. Mit dieser Dichte berechnet sich Z zu 10 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Volumenänderung $\frac{\Delta V}{Vo}$ bei der Druckumwandlung beträgt also -10,6 %.

3.7.3.2. Strukturbestimmung

Bei 10 Formeleinheiten pro Elementarzelle sind 20 Te-Atome, 10 Ag-Atome und 10 Ga-Atome in der Elementarzelle zu lokalisieren. Da in den Pulveraufnahmen des $AgGaTe_2$-II keine (h00)-Reflexe beobachtet werden konnten, wurden zur Beschreibung des $AgGaTe_2$-II auch diejenigen primitiven Raumgruppen herangezogen, deren allgemeine Interferenzbedingungen (h00) nur

---

*Herrn Prof.Dr.A.Neuhaus danke ich dafür, daß er mir die Möglichkeit zur Durchführung dieses Druckversuches im Mineralog.-Petrolog. Institut der Universität Bonn gab.

für h = 4n oder (h00) nur für h = 2n fordern. Damit waren insgesamt zu berücksichtigen:
$P23 - T^1$, $P2_13 - T^4$, $Pm3 - T_h^1$, $P432 - O^1$, $P4_332 - O^6$, $P4_132 - O^7$, $P\bar{4}3m - T_d^1$ und $Pm3m - O_h^1$.

Modellbetrachtungen zeigten, daß in den Raumgruppen Pm3m, $P\bar{4}3m$, P432, Pm3 und P23 jede denkbare Kombination von 2-, 4-, 6-, 8- oder 12-zähligen Punktlagen für 20 Te-Atome zu Te-Te-Abständen führt, die sehr viel kleiner als 4 Å sind. Diese Raumgruppen konnten also ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden Raumgruppen $P4_332$, $P4_132$ und $P2_13$ sind $P4_332$ und $P4_132$ enantiomorph. Für die folgenden Betrachtungen wurde zunächst die Raumgruppe $P4_132$ herangezogen. In ihr stehen die in Tab. 41 angeführten Punktlagen zur Verfügung.

Tab. 41 Punktlagen in Raumgruppe $P4_132 - O^7$

24e:		12d:		8c:	
x, y, z;	(δ)	$\frac{1}{8},x,\frac{1}{4}+x$;	(δ)	x,x,x;	
$\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$;	(δ)	$\frac{3}{8},\bar{x},\frac{3}{4}+x$;	(δ)	$\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\bar{x}$;	(δ)
$\bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$;	(δ)	$\frac{5}{8},\frac{1}{8}-x,\frac{3}{4}-x$;	(δ)	$\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}-x$;	
$\frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$;	(δ)	$\frac{7}{8},\frac{1}{2}+x,\frac{3}{4}-x$;	(δ)	$\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-x,\frac{3}{4}+x$;	(δ)
$\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}-z,\frac{3}{4}-y$;	(δ)	4b:		4a:	
$\frac{1}{4}-x,\frac{3}{4}+z,\frac{1}{4}+y$;	(δ)	$\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$;		$\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$;	
$\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-z,\frac{3}{4}+y$;	(δ)	$\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{5}{8}$;	(δ)	$\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{5}{8}$;	(δ)
$\frac{3}{4}+x,\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}-y$;	(δ)				

Eine Besetzung von 2 x 8c + 4a oder 2 x 8c + 4b mit 20 Te-Atomen kann aus räumlichen Gründen ausgeschlossen werden. Bei einer derartigen Besetzung lägen 5 Te-Atome auf der Raumdiagonalen; die daraus errechneten Te-Te-Abstände wären mit $\frac{1}{5} \cdot 10{,}18_5$ Å $\cdot \sqrt{3} = 3{,}52_2$ Å sehr kurz. Eine Lokalisierung der 20 Te-Atome auf die Punktlagen 12d + 4a + 4b, die nach räumlichen Überlegungen denkbar wäre, führt zu berechneten Intensitäten, die keinerlei Übereinstimmung mit den beobachteten Werten aufweisen, und muß daher ebenfalls verworfen werden.

Damit bleibt für die Te-Atome nur die gleichzeitige Besetzung der Punktlagen 8c und 12d. Bei Heranziehung dieser Punktlagen ist es möglich, alle 20 Te-Atome so über die Elementarzelle zu verteilen, daß keine Te-Te-Abstände auftreten, die kleiner als 4 Å sind. Dies gilt allerdings nur in sehr kleinen Parameterbereichen von x_{12d} und x_{8c}:

1) Betrachtet man die Abstände der Te-Atome in 8c, so kann x_{8c} nur im Bereich $-0{,}010 < x_{8c} < +0{,}040$ variieren.
2) Te-Atome auf 12d kommen sich näher als 4 Å, wenn x_{12d} nicht innerhalb der Grenzen $0{,}175 < x_{12d} < 0{,}210$ liegt.
3) Zieht man die Te-Abstände zwischen den Punktlagen 12d und 8c heran, so lassen sich die Parameterbereiche durch die Bedingung $x_{12d} - x_{8c} \leq 0{,}160$ noch weiter einschränken.

Wählt man die Parameter innerhalb der oben angegebenen Grenzen, so erhält man ein Anionengitter, das sich aus einer sehr großen Anzahl flächen-, kanten- und eckenverknüpfter Tetraeder zusammensetzt. Die Anionen sind dabei so angeordnet,

daß pro Elementarzelle 100 Tetraederlücken und 4 Oktaederlücken entstehen. Auffallend ist die große Ähnlichkeit dieses Te-Gerüsts mit dem Gitter des β-Mn. β-Mn ist kubisch mit a = 6,30$_3$ Å und wird ebenfalls in Raumgruppe O^7 beschrieben (12 Mn in 12c mit x = 0,21, 8 Mn in 8c mit x = 0,06)[23]. Ein Vergleich der Pulveraufnahmen von β-Mn und $AgGaTe_2$-II zeigte weitgehende Übereinstimmung in der Abfolge der Intensitäten starker Reflexe (Abb. 12). Aufgrund der sehr unterschiedlichen Bindungsverhältnisse und der Atomgrößen konnte diese Analogie jedoch nur als Hinweis für die Richtigkeit der bisher getroffenen Annahmen gewertet werden. Diese Annahmen wurden auch durch Intensitätsrechnungen für das Anionengitter allein gestützt (Tab. 42). In dem Parameterbereich, der aufgrund von Abstandsbetrachtungen ermittelt wurde, zeigte sich ein deutliches Minimum der R-Werte. Dabei waren die Absolutwerte für R mit 39 - 42 % allerdings noch verhältnismäßig hoch.

Tab. 42 R-Werte für Te-Teilgitter in Abhängigkeit von x_{8c} und x_{12d}

x_{8c} \ x_{12d}	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22
0,020	0,756	0,637	0,549	0,493	0,435	0,474
0,030	0,646	0,547	0,454	0,411	0,422	0,479
0,040	0,533	0,444	0,395	0,395	0,421	0,484
0,050	0,435	0,395	0,419	0,428	0,463	0,506
0,060	0,450	0,409	0,441	0,477	0,523	0,561

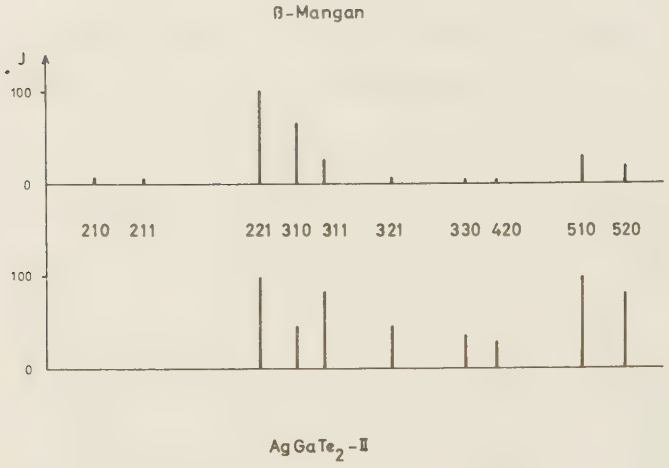


Abbildung 12 Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme von β-Mangan und $AgGaTe_2$-II (die Diagramme wurden auf gleiche Achslänge normiert)

Von den im Anionenteilgitter insgesamt vorhandenen 100 Tetraeder- und 4 Oktaederlücken können in der Raumgruppe O^7 92 Tetraeder- und 4 Oktaederlücken unter Verwendung der Punktlagen 4a, 8c, 12d und 24e beschrieben werden (Tab. 43). Die Punktlage 4b beschreibt die Mittelpunkte von 4 trigonalen Bipyramiden, die dadurch zustande kommen, daß jeweils zwei Tetraeder flächenverknüpft sind. Die Besetzung der Mitten dieser 8 flächenverknüpften Tetraeder ist in Raumgruppe O^7 nicht möglich.

Die in Tab. 43 angegebenen Parameter für die Mitten der Koordinationspolyeder wurden für ein Anionengitter mit

$(x_{8c})_{Te}$ = 0,050 und $(x_{12d})_{Te}$ = 0,200 unter der Annahme berechnet, daß vier gleiche Bindungslängen Kation-Anion vorliegen. Da ein Teil der Tetraeder stärker verzerrt ist, bedeutet das, daß nicht in allen Fällen die Schwerpunkte der Lücken erfaßt sind.

Tab. 43 Lücken im Anionenteilgitter des $AgGaTe_2$-II (Beschreibung in Raumgruppe 0^7 für $(x_{8c})_{Te}$ = 0,050 und $(x_{12d})_{Te}$ = 0,200

Koordination	Punktlage				
92 Tetraeder	24e(1)	24e(2)	24e(3)	12d(4)	8c(5)
	x=0,631 y=0,790 z=0,474	x=0,554 y=0,246 z=0,792	x=0,355 y=0,296 z=0,554	x=0,206	x=0,201
4 Oktaeder	4a				
4 Trig.Bipyramiden	4b				
8 Tetraeder	in Raumgruppe 0^7 nicht zu besetzen.				

Die Frage nach der Verteilung der insgesamt 20 Kationen auf die 100 theoretisch möglichen Gitterplätze erwies sich aus folgenden Gründen als sehr schwierig:

1) Die Abstände oktaedrisch koordiniertes Kation - Te haben mit 3,23 Å Werte, die für $Ag_{okt.}$ - Te plausibel wären. In der Elementarzelle stehen aber nur 4 Oktaederlücken zur Verfügung, während maximal 10 Ag-Atome zu lokalisieren sind.

2) Auch bei Besetzung der Punktlage 4b, die zu trigonal-bipyramidaler Koordination führt, sind nur 4 Atome einer Atomsorte untergebracht, während die übrigen 6 auf Gitterplätzen mit anderer Koordination durch Te lokalisiert werden müssen.

3) Werden Tetraederplätze besetzt, so liegen die Abstände Kation-Anion, die innerhalb der zulässigen Te-Parameter möglich sind, für die Punktlagen 24e (1), 24e (2), 12d (4) und 8c (5) in einem Bereich von 2,58 - 2,73 Å (Tab. 44). Während Abstände dieser Größenordnung für Ga nicht ungewöhnlich sind (Summe der Tetraederradien Ga-Te = 2,58 Å), konnten sie in vergleichbaren Ag-Verbindungen bisher noch nicht beobachtet werden (Summe der Tetraederradien Ag-Te = 2,84 Å). Für Ag käme aufgrund der Ag-Te-Bindungslängen allenfalls noch die Punktlage 24e (3) (Abstand Kation-Anion = 2,78 Å) infrage. Besetzung dieser Punktlage führt jedoch zu Kation-Kation-Abständen, die 1,49 Å betragen (Tab. 45).

Tab. 44 Kation-Anion-Abstände in Raumgruppe O^7 für $(x_{8c})_{Te} = 0{,}05$ und $(x_{12d})_{Te} = 0{,}200$

Punktlage	24e(1)	24e(2)	24e(3)	12d(4)	8c(5)	4b	4a
Abstand (Å)	4x2,58	4x2,63	4x2,78	4x2,73	4x2,63	3x2,67 2x2,91	6x3,23

Tab. 45 Kation-Kation-Abstände in Raumgruppe O_h^7 für $(x_{8c})_{Te} = 0{,}05$ und $(x_{12d})_{Te} = 0{,}200$ (in Å)

Punktlage	24e(1)	24e(2)	24e(3)	12d(4)	8c(3)	4b	4a
4a	3,75	4,05	1,89	2,32	3,28	3,60	6,23
4b	3,58	3,28	2,56	3,16	4,87	6,23	
8c(3)	2,59	1,59	2,96	4,01	3,83		
12d(4)	2,41	3,21	0,34	3,67			
24e(3)	2,36	3,27	1,49				
24e(2)	1,56	1,71					
24e(1)	2,63						

4) Bei einer Stöchiometrie $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ ist nur statistische Kationenverteilung möglich. Damit kommt eine Vielzahl von Kombinationen der in Tab. 43 wiedergegebenen Anordnungsmöglichkeiten für Kationen infrage. Bei der HD-Defektphase mit Stöchiometrie $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ sollen dagegen die Verteilung der Kationen auf die möglichen Gitterplätze wesentlich unproblematischer zu sein, da die 12-zählige Punktlage 12d (4) und die 4-zähligen Punktlagen 4a oder 4b geordnete Kationenverteilung ermöglichen.

Tab. 46 gibt die R-Werte der Intensitätsrechnungen wieder, die bei geordneter Kationenverteilung für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ erhalten wurden.

Tab. 46

12 Ga in \ 4 Ag in	4a	4b
12d (4)	0,601	0,743

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ist in beiden Fällen bei weitem schlechter als für das Anionenteilgitter allein. Geordnete Kationenverteilung konnte damit auch für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ ausgeschlossen werden.

5) Wie Tab. 45 zeigt, führt die Besetzung der Punktlagen 24e(1), 24e(2) und 24e(3) zu ungewöhnlich kurzen Kation-Kation-Abständen (1,56 - 2,63 Å). Die Punktlagen 4a, 4b, 8c(5) und 12d(4) lassen dagegen große Kation-Kation-Abstände zu. Nach den üblichen Vorstellungen waren sie deshalb eher zur Lokalisierung der Kationen geeignet. Alle Kombinationen dieser Punktlagen ergaben jedoch sehr schlechte Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten. Die erhaltenen R-Werte sind in Tab. 47 zusammengefaßt.

Tab. 47 Intensitätsrechnungen für Strukturmodelle, die zu großen Kation-Kation-Abständen führen

12 Ga in	8c(5)+4b	8c(5)+4a	12d(4)	12d(4)	8c(5)+4b	8c(5)+4a
4 Ag in	4a	4b	4a+4b	8c(5)	12d(4)	12d(4)
R-Wert:	0,607	0,743	0,673	0,789	0,753	0,691
10 Ga in	8c(5)+4b	8c(5)+4a	12d(4)	12d(4)		
10 Ag in	12d(4)	12d(4)	8c(5)+4a	8c(5)+4b		
R-Wert:	0,972	0,932	0,875	0,890		

Die bisher genannten Ergebnisse der Intensitätsrechnungen machen deutlich, daß es nicht möglich ist, die Zahl der theoretisch denkbaren Kationenanordnungen mit Hilfe von Plausibilitätserwägungen einzuschränken. Es mußten daher auch die Punktlagen 24e in die Intensitätsrechnungen mit einbezogen werden.

Um festzustellen, welche Kombinationen von Punktlagen zu einer Verbesserung der R-Werte führen und wie stark diese Punktlagen besetzt werden dürfen, wurde zunächst nicht aufgeschlüsselt, wieviele Atome Ag oder Ga die jeweiligen Punktlagen besetzen. Es wurde vielmehr der insgesamt von den Kationen eingebrachte Streubeitrag auf die Kationengitterplätze lokalisiert und variiert. Dieses Verfahren sollte in erster Näherung ebenfalls brauchbare Ergebnisse liefern.

Bei den Intensitätsrechnungen zeigte sich, daß die R-Werte allein oftmals kein ausreichendes Kriterium für die Beurteilung eines Strukturvorschlags waren. Mehrfach wurden für unterschiedliche Strukturvorschläge nahezu gleiche R-Werte erhalten, während sich die Intensitätsverhältnisse charakteristischer Reflexgruppen (mit hoher beobachteter Intensität) drastisch änderten. Aus diesem Grund wurde neben den R-Werten auch die Abfolge der berechneten Intensitäten für die Wertung eines Strukturmodells mit berücksichtigt.
Wegen der großen Zahl der durchgeführten Intensitätsrechnungen kann hier nicht auf alle Einzelergebnisse eingegangen werden. Es zeigte sich jedoch, daß in vielen Fällen einzelne Punktlagen unabhängig von der Verteilung des restlichen Kationenstreubeitrags einen starken Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse charakteristischer Reflexe ausüben.

1) Punktlage 8c(5)

   Starke Besetzung der Punktlage 8c(5) führt dazu, daß der sehr schwache Reflex (210) mit hoher und der sehr starke Reflex (311) mit viel zu geringer Intensität berechnet werden.

2) Punktlage 12d(4)

Bei voller Besetzung der Punktlage 12d(4) werden der mittelstarke Reflex (310) mit sehr hoher und die beiden starken Reflexe (221) und (311) mit viel zu geringer Intensität berechnet.

3) Punktlage 24e(3)

Die Reflexe (221) und (311) reagieren auch auf volle Besetzung der Punktlage 24e(3) sehr empfindlich. Beide Interferenzen und der mittelstarke Reflex (310) werden zu schwach, die beiden mittelstarken Reflexe (420) und (430) im Verhältnis viel zu stark berechnet.

4) Punktlage 4b

Punktlage 4b darf ebenfalls nicht stark besetzt sein, da sonst die Reflexe (210) und (430) zu stark, (311) aber viel zu schwach berechnet werden.

Die Auswirkungen der genannten Punktlagen auf die berechneten Intensitäten bleiben auch bei erneuter Variation der Anionenparameter weitgehend erhalten. Wird der Streubeitrag auf diesen Punktlagen stark verringert, ergibt sich bessere Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten.

Wesentlich günstiger war dagegen die Besetzung der Punktlagen 24e(1), 24e(2) und 4a. Auch hier zeigte sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der R-Werte und der Intensitätsverhältnisse von der Verteilung des Streubeitrags der Kationen:

1) Punktlage 4a

Starke Besetzung der Punktlage 4a führte nur dann zu ausreichender Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Intensitäten, wenn gleichzeitig auch die Punktlagen 24e(1)

und 24e(2) viel Streubeitrag auf sich vereinten. Waren die Punktlagen 24e(1) und (2) stark unterbesetzt, dann wirkte sich volle Besetzung von 4a auf die Intensitätsverhältnisse der Reflexe (221)/(310) und (411)/(420) sehr ungünstig aus.

2) Punktlagen 24e(1) und 24e(2)

Die relativ beste Übereinstimmung beobachteter und berechneter Intensitäten trat dann auf, wenn 24e(1) und 24e(2) gleichzeitig so besetzt waren, daß der auf der Punktlage 24e(2) lokalisierte Streubeitrag etwa um 1/4 geringer war.

Damit ergaben sich für $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ und $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ folgende Kationenverteilungen:

$Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$	$Ag_4Ga_{12}Te_{20}$
Ag: 4 Ag in 4a	Ag: 4 Ag in 24e(2)
6 Ag in 24e(2)	
Ga: 10 Ga in 24e(1)	Ga: 12 Ga in 24e(1)
R-Wert: 0,373	R-Wert: 0,352.

Erneutes Variieren der Anionenparameter brachte keine weitere Verbesserung der R-Werte.

Obwohl die oben genannten Strukturmodelle die relativ beste Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten ergaben, blieben einige schwerwiegende Einwände:

1) Die R-Werte von 37 % und 35 % bedeuten keine eindeutige Verbesserung im Vergleich zum reinen Anionenteilgitter, für das R-Werte von 39 - 40 % erhalten wurden.

2) Wenn Gallium statistisch über eine 24-zählige Punktlage ver-

teilt ist, ist schwer verständlich, warum sich zwar 12 Ga-Atome, nicht aber 13,33 Ga-Atome in ein β-Mn-ähnliches Anionengitter einbauen lassen ($Ga_2Te_3 = Ga_{13,33}Te_{20}$)[9].

Da andererseits für viele Reflexe die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten recht gut war, konnte angenommen werden, daß das Grundprinzip der Struktur von $AgGaTe_2$-II, d.h. β-Mn-ähnliches Anionengitter, erfaßt war. Dafür sprach auch der vergleichsweise gute R-Wert für das Anionenteilgitter. Die Schwierigkeiten, zu einer eindeutigen Verbesserung des Modells zu gelangen, betrafen offensichtlich die Verteilung der Kationen über die möglichen Gitterplätze.

Grundsätzlich neue Möglichkeiten zur Lokalisierung der Kationen, die bisher noch nicht erwähnt sind, waren in der Raumgruppe O^7 nicht gegeben, wohl aber in der weniger symmetrischen Raumgruppe $P2_13$ - T^4 (Tab. 48):

1) In der Raumgruppe T^4 können auch die in Raumgruppe O^7 nicht beschreibbaren 8 zusätzlichen Tetraederlücken besetzt werden.

2) Die Punktlagen 8c in O^7 werden in je zwei 4-zählige Punktlagen aufgeteilt.

3) Die Punktlagen 24e in Raumgruppe O^7 werden in je zwei 12-zählige Punktlagen aufgeteilt.

4) In Raumgruppe T^4 treten nur 12-zählige und 4-zählige Punktlagen auf. Damit besteht für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ eine große Anzahl von Möglichkeiten, die zu geordneter Kationenverteilung führen.

Tab. 48 Punktlagen in Raumgruppe $P2_13$ - T^4

12b:	x, y, z;	(a)
	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$;	(a)
	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$;	(a)
	$\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$;	(a)
4a:	x, x, x;	
	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \bar{x}$;	(a)

5) Im Vergleich zur Raumgruppe O^7 ist eine noch gleichmäßigere Verteilung der Anionen möglich, da die 8 Te-Atome nun anstelle einer 8-zähligen zwei 4-zählige Punktlagen besetzen können, und da die 12 Te-Atome auf der Punktlage 12b keine speziellen Parameter mehr haben.
Modellbetrachtungen zeigten allerdings, daß die neuen Parameter nur geringfügig von den bisher diskutierten Werten abweichen können. Daher wurden die Parameterwerte für das Te-Teilgitter aus der Raumgruppe O^7 übernommen. Eine genaue Festlegung der 5 Te-Parameter könnte nur durch "trial and error"-Zyklen erfolgen. Wegen der verhältnismäßig geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Pulverinterferenzen erschien ein solches Verfahren jedoch nicht sinnvoll, solange die Kationenverteilung nicht eindeutig bekannt war.

Die 20 Te-Atome wurden also folgendermaßen verteilt:

12Te in 12b mit $x_1 = \frac{3}{8}$, y = 0,20, z = 0,45

4Te in 4a mit $x_2 = 0{,}05$ $(x_3 = \frac{3}{4} - x_2)$

4Te in 4a mit $x_3 = 0{,}70$

Für die Lokalisierung der Kationen standen 104 Gitterplätze zur Verfügung (Tab. 49).

Tab. 49 Kationengitterplätze für $AgGaTe_2$ in Raumgruppe T^4

Punktlage	Parameter	Koordinationspolyeder der Anionen um die Kationen
12b (I)	x = 0,631 y = 0,790 z = 0,474	Tetraeder
12b (II)	x = 0,119 y = 0,276 z = 0,960	Tetraeder
12b (III)	x = 0,554 y = 0,246 z = 0,792	Tetraeder
12b (IV)	x = 0,196 y = 0,958 z = 0,504	Tetraeder
12b (V)	x = 0,355 y = 0,296 z = 0,554	Tetraeder
12b (VI)	x = 0,196 y = 0,454 z = 0,395	Tetraeder
12b (VII)	x = 0,206 y = 0,544 z = 0,375	Tetraeder
4a (VIII)	x = 0,201	Tetraeder
4a (IX)	x = 0,549	Tetraeder
4a (X)	x = 0,846	Tetraeder
4a (XI)	x = 0,904	Tetraeder
4a (XII)	x = $\frac{3}{8}$	Oktaeder

Nachdem in Raumgruppe T^4 zahlreiche Möglichkeiten zur geordneten Verteilung von 12 Ga-Atomen und 4 Ag-Atomen bestehen, wurden die Intensitätsrechnungen zuerst für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ durchgeführt. Zur Lokalisierung der 12 Ga-Atome boten sich zunächst die 12-zähligen Punktlagen 12b (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) an. Bei Besetzung der Punktlagen 12b (I), (II), (III) und (IV) wurde mit Abstand die beste Übereinstimmung beobachteter und berechneter Intensitäten erhalten (Tab. 50).

Tab. 50 R-Werte für $Ga_{12}Te_{20}$-Teilgitter, Ga auf den Punktlagen 12b

Punktlage	R-Wert
12b (I)	0,312
12b (II)	0,312
12b (III)	0,297
12b (IV)	0,297
12b (V)	0,476
12b (VI)	0,476
12b (VII)	0,796

Dabei zeigte sich, daß die berechneten Intensitäten jeweils für die Punktlagenpaare 12b (I) - 12b (II), 12b (III) - 12b (IV) und 12b (V) - 12b (VI) identisch waren. Aufgrund der relativ guten R-Werte für die beiden Strukturvorschläge, in denen 12 Ga-Atome die Punktlagen 12b (I) und 12b (III) besetzen, wurden diese Anordnungen vorläufig beibehalten und mit den 4-zähligen Punktlagen 4a, auf denen jeweils 4 Ag-Atome lokalisiert wurden, kombiniert. Es wurde eine weitere geringfügige Verbesserung des R-Werte erreicht, wenn 4 Ag-Atome die Punktlage 4a (XII) besetzen (Tab. 51).

Tab. 51 Geordnete Kationenverteilung für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$, Ga auf den 12-zähligen Punktlagen 12b (I), (III), Ag auf den 4-zähligen Punktlagen 4a

4 Ag in / 12 Ga in	4a(VIII)	4a(IX)	4a(X)	4a(XI)	4a(XII)
12b (I)	0,500	0,571	0,586	0,521	0,302
12b (III)	0,545	0,531	0,502	0,523	0,295

Die übrigen 4-zähligen Punktlagen führten dagegen zu sehr viel schlechteren Ergebnissen (Tab. 51).

Die bisher angeführten Resultate machen deutlich, daß die Beschreibung von $AgGaTe_2$-II in Raumgruppe T^4 zu eindeutiger Verbesserung der R-Werte führt. Die Absolutbeträge der R-Werte sind allerdings mit ca. 30 % immer noch hoch. Andere Strukturmodelle sind jedoch auch in Raumgruppe T^4 nur möglich, wenn man sehr kurze Kation-Kation-Abstände, wie sie bei gleichzeitiger Besetzung von mehreren 12-zähligen Punktlagen (Tab. 52) auftreten, zuläßt.

Von den bisher durch Intensitätsrechnungen überprüften Strukturvorschlägen wurden für das Teilgitter $Ga_{12}Te_{20}$, in dem die Ga-Atome die Punktlagen 12b (I) oder (II) und 12b (III) oder (IV) besetzen, die deutlichsten positiven Auswirkungen beobachtet. Es lag deshalb nahe, diese Anordnungen auch weiterhin beizubehalten. Modellbetrachtungen zeigten, daß die Punktlage 12b (I) Gitterplätze beschreibt, die relativ weit voneinander entfernt sind (4,55 Å); das gleiche gilt auch für Punktlage 12b (II). Die Punktlagen 12b (III) oder 12b (IV) beschreiben dagegen relativ nahe beieinander liegende Gitter-

Tab. 52 Karrin-Kollen-Entfernung ($\bar{E}$) in Kernlagen [m]

Punktlage	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
XII	5,78	5,76	6,05	6,05	7,09	7,09	8,33	7,28	8,28	8,61	8,61	6,23
XI	5,42	5,34	~5	~5	6,88	6,85	7,95	6,38	6,92	6,45	~5	
X	5,74	5,42	5,5	~5	6,85	6,88	7,80	6,92	6,82	~5		
IX	4,89	4,70	4,68	4,89	5,93	6,05	6,91	5,85	~5			
VIII	4,70	4,89	4,89	4,68	6,38	6,36	6,09	~5				
VII	4,41	4,41	5,21	5,21	6,94	6,34	5,09					
VI	4,65	4,91	5,38	5,21	7,49	6,19						
V	4,91	4,80	5,21	5,38	7,36							
IV	4,71	4,80	4,71	6,09								
III	4,80	4,71	4,65									
II	4,65	4,89										
I	6,38											

punkte (2,62 Å) (Tab. 52). Die Punktlagen 12b (I) oder 12b (II) sollten also eher zur Lokalisierung der Ga-Atome geeignet sein als die Punktlagen 12b (III) oder 12b (IV), zumal auch die Kation-Anion-Abstände für 12b (I),(II) mit 2,58 Å genau der Summe der Tetraederradien Ga-Te (2,58 Å) entsprechen (Tab.53) Aufgrund der R-Werte war allerdings zu diesem Zeitpunkt noch keine Entscheidung möglich (Tab. 50). Für die weiteren Intensitätsrechnungen wurden deshalb beide Anordnungsmöglichkeiten berücksichtigt. Im folgenden wird das Ga-Te-Teilgitter, in dem Ga die 12-zählige Punktlage 12b (I) besetzt, als Modell A, die Anordnung, in der Ga auf 12b (III) lokalisiert ist, als Modell B bezeichnet.

Tab. 53 Kation-Anion-Abstände in Raumgruppe T^4 für $(x_{8c})_{Te} = 0{,}05$ und $(x_{12d})_{Te} = 0{,}200$

Punktlage	12b(I)	12b(II)	12b(III)	12b(IV)	12b(V)	12b(VI)
Abstand (Å)	4x2,58	4x2,58	4x2,63	4x2,63	4x2,78	4x2,78

Punktlage	12b(VII)	4a(VIII)	4a(IX)	4a(X)	4a(XI)	4a(XII)
Abstand (Å)	4x2,73	4x2,63	4x2,63	4x2,68	4x2,68	6x3,23

Bei Verteilung der 4 Ag-Atome des $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ auf die verschiedenen Punktlagen 12b ergaben sich keine eindeutigen Auswirkungen auf die berechneten Intensitäten (Tab. 54).

Tab. 54 R-Werte für Modell A und B bei Verteilung von 4 Ag-Atomen auf die verschiedenen 12-zähligen Punktlagen 12b

12 Ga	12b(I)	12b(I)	12b(I)	12b(I)	12b(I)	12b(I)
4 Ag	12b(II)	12b(III)	12b(IV)	12b(V)	12b(VI)	12b(VII)
R-Wert:	0,422	0,332	0,332	0,347	0,348	0,376

12 Ga	12b(III)	12b(III)	12b(III)	12b(III)	12b(III)	12b(III)
4 Ag	12b(I)	12b(II)	12b(IV)	12b(V)	12b(VI)	12b(VII)
R-Wert:	0,330	0,332	0,447	0,458	0,445	0,429

Die meisten erhaltenen Resultate unterschieden sich nur geringfügig voneinander. Da die Auswirkungen auf die berechneten Intensitäten bei Variation der Ag-Positionen für 10 Ag-Atome zu deutlicheren Ergebnissen führen müssen, wurde im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung wieder die Stöchiometrie $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ herangezogen.

Für $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ zeigte sich (Tab. 55), daß eine Besetzung der Punktlagen 12b (V), (VI) und (VII) mit 10 Ag-Atomen für Modell A wie für Modell B zu sehr schlechten R-Werten führte. Dasselbe gilt für die Kombinationen A-12b(I) und B-12b(IV). Auch die Ergebnisse für die übrigen Strukturvorschläge sind noch deutlich schlechter als sie für die beiden Ga-Te-Teilgitter allein erhalten wurden. Die Rechnungen zeigen, daß die Lokalisierung von Silber auf keiner der 12-zähligen Punktlagen zu einer eindeutigen Verbesserung der R-Werte führte. Damit blieb nur noch die Möglichkeit, Silber auf mehrere 12-zählige oder 12- und 4-zählige Punktlagen zu verteilen.

Tab. 55 R-Werte für die Modelle A und B bei Verteilung von 10 Ag-Atomen auf die verschiedenen Punktlagen 12b

10 Ga	12b(I)	12b(I)	12b(I)	12b(I)	12b(I)	12b(I)
10 Ag	12b(II)	12b(III)	12b(IV)	12b(V)	12b(VI)	12b(VII)
R-Wert:	0,597	0,396	0,418	0,540	0,580	0,702
10 Ga	12b(II)	12b(III)	12b(III)	12b(III)	12b(III)	12b(III)
10 Ag	12b(I)	12b(II)	12b(IV)	12b(V)	12b(VI)	12b(VII)
R-Wert:	0,360	0,390	0,667	0,628	0,608	0,748

Nach den Intensitätsrechnungen für geordnete Kationenverteilung beim $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ (Tab. 51) waren für Besetzung der Punktlagen 4a (VIII), (IX), (X) und (XI) keine positiven Ergebnisse zu erwarten. Diese Erwartung wurde auch durch Rechnungen mit $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ bestätigt. Dagegen brachte die Punktlage 4a (XII), wie schon in Raumgruppe O^7 (Punktlage 4a), für die Stöchiometrie $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ eine deutliche Verbesserung der R-Werte. Der Gang der R-Werte (Tab. 56) beweist, daß 4 der 10 Ag-Atome auf den Oktaederlücken lokalisiert sind, die von Punktlage 4a (XII) beschrieben werden. Daneben ergab auch statistische Verteilung der Ag-Atome über die 12-zähligen Punktlagen 12b (III) und (IV) eine Verbesserung der R-Werte. Tab. 56 zeigt, wie sich die R-Werte mit zunehmender "Verdünnung" des Silbers auf den Tetraederlücken und zunehmender Besetzung der Oktaederlücken ändern. Im Gegensatz zu allen bisher für die Lokalisierung von Silber durchgeführten Intensitätsrechnungen wurde für eine Kationenverteilung, in der 4 Ag-Atome die 4 Oktaederlücken des

Te-Teilgitters und 6 Ag-Atome die Punktlagen 12b (III) und (IV) im $Ga_{10}Te_{20}$-Gerüst A besetzen, eine eindeutige Verbesserung der R-Werte erhalten. Die entsprechenden Punktlagenkombinationen für Modell B ergaben dagegen weniger gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten.

Tab. 56 R-Werte für Modell A bei zunehmender statistischer Verteilung von Ag auf Tetraederlücken und zunehmender Besetzung von Oktaederlücken

10 Ag in	12b(III)	12b(IV)	5Ag in 12b(III) 5Ag in 12b(IV)	4Ag in 12b(III) 4Ag in 12b(IV) 2Ag in 4a (XII)	3Ag in 12b(III) 3Ag in 12b(IV) 4Ag in 4a(XII)
R-Wert:	0,396	0,418	0,325	0,273	0,233

R-Werte für Modell B bei zunehmender statistischer Verteilung von Ag auf Tetraederlücken und zunehmender Besetzung von Oktaederlücken

10 Ag in	12b(I)	12b(II)	5Ag in 12b(I) 5Ag in 12b(II)	4Ag in 12b(I) 4Ag in 12b(II) 2Ag in 4a (XII)	3Ag in 12b(I) 3Ag in 12b(II) 4Ag in 4a(XII)
R-Wert:	0,360	0,390	0,352	0,341	0,320

Bei Betrachtung der einzelnen Intensitäten zeigte sich jedoch, daß auch das oben angeführte, bisher optimale Strukturmodell die Intensitätsverhältnisse der charakteristischen Reflexgruppe (221)/(310)/(311) noch nicht ganz richtig wiedergab. Der mittelstarke Reflex (310) wurde mit zu geringer, die beiden starken Reflexe (211) und (311) hingegen mit zu hoher Intensität berechnet.

Bei den Intensitätsrechnungen in Raumgruppe O^7 hatte sich schon gezeigt, daß eine Besetzung der Punktlage 12d(4) - die in Raumgruppe T^4 als 12b(VII) bezeichnet wurde - sich besonders auf die Intensitäten der genannten Reflexe auswirkt. Eine statistische Verteilung der 6 tetraedrisch koordinierten Ag-Atome auf die Punktlagen 12b (III), (IV) und (VII) führte tatsächlich zu einer weiteren Verbesserung der R-Werte auf 21,1 %. Dagegen wurde bei Hinzunahme der Punktlagen 12b (V) oder (VI) keine weitere Verbesserung erhalten.
Damit ergab sich für $AgGaTe_2$-II folgendes Strukturmodell:

Te-Atome

20 Te-Atome in 12b ($x = \frac{3}{8}$, $y = 0{,}200$, $z = 0{,}450$)
4a ($x = 0{,}050$)
4a ($x = 0{,}700$)

Ga-Atome

10 Ga-Atome in 12b (I) mit $x = 0{,}631$
$y = 0{,}790$
$z = 0{,}474$

Ag-Atome

4 Ag-Atome in 4a(XII) mit $x = 0{,}375$

6 Ag-Atome statistisch auf den Punktlagen

12b(III) mit $x = 0{,}554$
$y = 0{,}246$
$z = 0{,}504$

12b(IV) mit $x = 0{,}196$
$y = 0{,}958$
$z = 0{,}504$

12b(VII) mit $x = 0{,}206$
$y = 0{,}544$
$z = 0{,}375$.

Bei allen bisherigen Überlegungen wurden zur Lokalisierung des Silbers nur Tetraeder- und Oktaederlücken berücksichtigt. Überraschenderweise ergab sich eine weitere wesentliche Verbesserung des R-Werts auf 0,159 bei statistischer Besetzung von drei 12-zähligen Punktlagen mit den Koordinaten

$x_1 = 0{,}704$	$x_2 = 0{,}622$	$x_3 = 0{,}625$
$y_1 = 0{,}373$	$y_2 = 0{,}546$	$y_3 = 0{,}471$
$z_1 = 0{,}773$	$z_2 = 0{,}523$	$z_3 = 0{,}721.$

Diese Punktlagen beschreiben Gitterplätze, auf denen Silber die Koordinationszahl (3+2) hat. Eine Deutung für dieses ungewöhnliche Verhalten wird im nächsten Abschnitt gegeben.
Eine Besetzung der gleichen Gitterplätze führte auch bei der Phase $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ zu einer deutlichen Verbesserung des R-Werts auf 21,3 %. Eine Besetzung der Oktaederlücken 4a(XII) konnte dagegen für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ ausgeschlossen werden. Damit ergaben sich für $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ und $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ die in Tab. 57 und Tab. 58 wiedergegebenen kristallographischen Daten.

Der Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten erfolgt für $AgGaTe_2$-II in Tab.Anh.C.21., für $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ in Tab. Anh.C.22.

Tab. 57 Kristallographische Daten von $AgGaTe_2$-II

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$P2_13 - T^4$
Achsen:	$a = 10,18_5 \pm 0,003$ Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 1056,5$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	10
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6,80_0$ g/cm^3
Punktlagen:	
12 Te in	12b mit $x = \frac{3}{8}$, $y = 0,200$, $z = 0,450$
4 Te in	4a mit $x = 0,050$
4 Te in	4a mit $x = 0,700$
10 Ga stat. in	12b mit $x = 0,631$, $y = 0,790$, $z = 0,474$
4 Ag in	4a mit $x = \frac{3}{8}$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0,206$, $y = 0,544$, $z = 0,375$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0,704$, $y = 0,373$, $z = 0,773$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0,622$, $y = 0,546$, $z = 0,523$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0,625$, $y = 0,471$, $z = 0,721$
R-Wert:	0,159

Tab. 58 Kristallographische Daten von $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$P2_13 - T^4$
Achsen:	$a = 10,18_8 \pm 0,003$ Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 1057,3$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	1
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6,00_0$ g/cm^3
Punktlagen:	
12 Te in	12b mit $x = \frac{3}{8}$ $y = 0,200$ $z = 0,450$
4 Te in	4a mit $x = 0,050$
4 Te in	4a mit $x = 0,700$
12 Ga in	12b mit $x = 0,631$ $y = 0,790$ $z = 0,474$
1 Ag stat. in	12b mit $x = 0,206$ $y = 0,544$ $z = 0,375$
1 Ag stat. in	12b mit $x = 0,704$ $y = 0,373$ $z = 0,773$
1 Ag stat. in	12b mit $x = 0,622$ $y = 0,546$ $z = 0,523$
1 Ag stat. in	12b mit $x = 0,625$ $y = 0,471$ $z = 0,721$
R-Wert:	0,213

3.7.3.3. Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle des $AgGaTe_2$-II enthält 20 Te-Atome, deren Anordnung große Ähnlichkeit mit der β-Mn-Struktur zeigt. Die 20 Anionen bilden ein dreidimensionales Gerüst von 100 flächen- bzw. kantenverknüpften Tetraedern und 4 Oktaedern aus. Von den in der Elementarzelle des $AgGaTe_2$ insgesamt vorhandenen 20 Kationen sind nur 14 eindeutig zu lokalisieren. 4 Ag besetzen die 4 Oktaederlücken, 10 Ga statistisch eine Gruppe von 12 Tetraederlücken. Diese sind sehr regelmäßig über das Anionengitter verteilt und erlauben große Ga-Ga-Abstände (4,55 Å). Die Bindungslängen Ga-Te entsprechen mit 2,58 Å den Werten für tetraedrisch durch Te koordiniertes Ga (Summe der Tetraederradien 2,58 Å). Die Bindungslängen $Ag_{okt.}$-Te sind dagegen mit 3,23 Å deutlich größer als im $AgInTe_2$-II (3,01 Å). Die restlichen 6 Ag sind statistisch über 12 Tetraederlücken und 36 trigonal-planar-koordinierte Plätze verteilt. Dabei treten statistisch kurze Ag-Te-, Ag-Ag- und Ag-Ga-Abstände auf (Tab. 59). Diese kurzen Kation-Kation- und Kation-Anion-Abstände sind nur zu deuten, wenn man annimmt, daß ein Teil des Silbers im $AgGaTe_2$-II in Form leicht beweglicher, kleiner Ag^+-Ionen vorliegt. Ein derartiger Zustand des Silbers sollte sich in einem hohen Ionenleitvermögen äußern. Dieses konnte für $AgGaTe_2$-II nachgewiesen werden*.

---

*Um bei der Messung Elektronenleitung auszuschalten, wurden Sperrelektroden von Ag_4RbJ_5 verwendet, einer Substanz mit hohem Ionenleitvermögen, aber nur sehr geringer elektronischer Leitfähigkeit[24].

Tab. 59 Atomabstände (Å) in $Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ und $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$

Atome	$Ag_{10}Ga_{10}Te_{20}$ Abstand (Å)	$Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ Abstand (Å)
Ga - 4Te	2,58	2,58
Ag - 3Te	2,52	2,52
Ag - 4Te	2,73	2,73
Ag - 6Te	3,23	-
Ga - Ga	4,55	4,55
Ga - Ag	1,98 - 2,16	1,98 - 2,16
Te - Te (kleinster Abstand)	3,93	3,93
Ag - Ag	1,31	1,31

Damit liegt im $AgGaTe_2$-II ein in HD-Phasen ternärer Chalkogenide bisher noch nicht beobachteter Strukturtyp vor: In dem starren Ga-$Ag_{okt.}$-Te-Gerüst liegt ein quasi "geschmolzenes" Ag-Teilgitter vor, das sich durch hohe Beweglichkeit auszeichnet. Die Versuche mit $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ zeigen, daß die Ausbildung dieses Strukturtyps nicht an die Besetzung der Oktaederlücken gebunden ist.

Bei der Strukturbestimmung von Phasen mit delokalisierten Kationen ergibt sich eine prinzipielle Schwierigkeit: Da die Kationen im starren Anionengerüst eine hohe Beweglichkeit haben, ist die röntgenographische Beschreibung der tatsächlich vorliegenden physikalischen Verhältnisse mit Hilfe von Raumkoordinaten x, y, z problematisch. Die Fixierung der beweglichen Ionen auf Gitterpunkte durch Heranziehung einer

oder mehrerer Punktlagen kann nur eine schlechte Näherung darstellen. Eine Möglichkeit besserer Beschreibung ist gegeben, wenn man auch die auftretenden Zwischenzustände beim Platzwechsel der Kationen mit Hilfe von geeigneten Punktlagen beschreibt. So kann man etwa alle Kationenpositionen berücksichtigen, die sich ergeben, wenn ein Ion aus einer Tetraederlücke in die benachbarte flächenverknüpfte Tetraederlücke überwechselt. Im Fall nur flächenverknüpfter Tetraeder wird dadurch allen Anionen-Tetraedern ein kleinerer Kationen-Tetraeder einbeschrieben, dessen Ecken auf die Dreiecksflächen des jeweiligen Anionen-Tetraeders gerichtet sind (Abb. 13). Im Grenzfall wird ein Kation dann von drei Anionen in Form eines Dreiecks umgeben ("trigonal-planare Position").

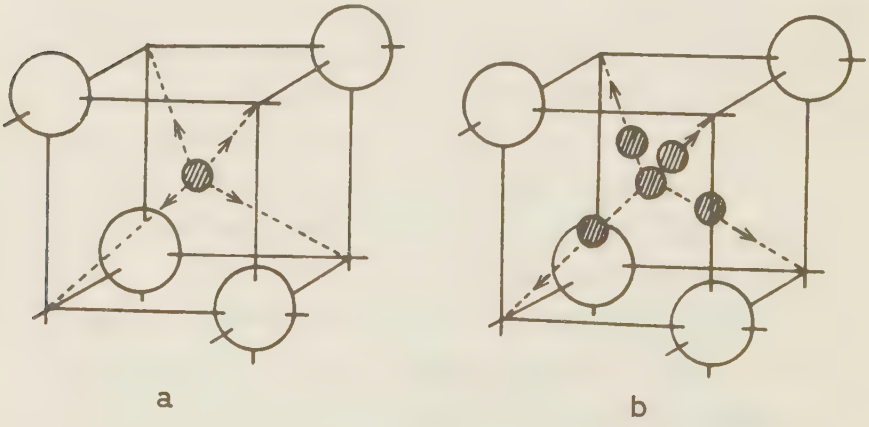


Abbildung 13 Tetraedrisch koordiniertes Kation (a), das beim Übergang in benachbarte Tetraederlücken im Übergangszustand von 3 Anionen koordiniert wird (b).

Damit ergibt sich eine einleuchtende Deutung für die aus den Intensitätsrechnungen abgeleitete Besetzung der Punktlagen 12b mit

$x_1 = 0{,}704$	$x_2 = 0{,}622$	$x_3 = 0{,}625$
$y_1 = 0{,}373$	$y_2 = 0{,}546$	$y_3 = 0{,}471$
$z_1 = 0{,}773$	$z_2 = 0{,}523$	$z_3 = 0{,}721.$

Diese stellen keine Koordinationspolyeder im üblichen Sinne dar, sondern beschreiben Zwischenzustände bei der Diffusion der delokalisierten Kationen. Derartige Zwischenzustände haben auch in anderen kationenleitenden Phasen (siehe Diskussion, Kap. 4) eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus den im $AgGaTe_2$-II vorliegenden Abständen ergibt sich mit $r_{Ga} = 1{,}26$ Å ein mittlerer Ionenradius $r_{Ag} = 0{,}94$ Å. Dieser ist um 0,34 Å kleiner als der in der Literatur für lokalisierte Ag^+-Ionen angegebene Wert (Ionenradius nach AHRENS). Diese zunächst überraschende Diskrepanz hängt mit dem besonderen Zustand der Ag^+-Ionen im $AgGaTe_2$-II zusammen und tritt auch in anderen kationenleitenden Ag^+-Verbindungen auf.

3.8. $AgAlTe_2$

3.8.1. Darstellung der Normaldruck-Modifikation $AgAlTe_2$-I mit Chalkopyritstruktur

Ein stöchiometrisches Gemenge von Ag (krist., 99,999 %, Schuchardt), Al (Grieß, 99,2 %, Schuchardt) und Te (krist. Stücke, 99,9995 %, Schuchardt) wurde in ein Korundtiegelchen eingewogen. Dieses wurde nach dem üblichen Verfahren in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Darauf wurde langsam auf 1000° C erhitzt und 12 Stunden diese Temperatur aufrechterhalten. Anschließend wurde 6 Tage bei 600° C getempert. Das erhaltene Präparat war homogen. Die Röntgendiagramme ließen sich mit den Achsen a = 6,31 Å und c = 11,93 Å indizieren (Lit.Werte[6]: a = 6,31 und c = 11,85 Å).

3.8.2. Übersicht über die Hochdruckversuche mit $AgAlTe_2$

Bei 20 kbar und 600° C wandelt sich $AgAlTe_2$-I teilweise, bei 25 kbar und 400° C vollständig in eine HD-Phase ($AgAlTe_2$-II) um, deren Pulverinterferenzen sich kubisch mit a = 10,20 Å indizieren lassen (Tab.Anh.C.23.).

$AgAlTe_2$-II wandelt sich bei Normaldruck und 200° C innerhalb von 24 Stunden quantitativ in $AgAlTe_2$-I um.

$AgAlTe_2$-I Chalkopyrit-Typ a = 6,31 Å c = 11,93 Å c/a = 1,891	25kbar, 400°C → ← 1 bar, 200°C	$AgAlTe_2$-II kubisch a = 10,20 Å

3.8.3. Intensitätsrechnungen für $AgAlTe_2$-II

Die Pulveraufnahmen von $AgAlTe_2$-II zeigen große Ähnlichkeit mit $AgGaTe_2$-II. Sowohl die Gitterkonstanten als auch die Abfolge der Intensitäten sind fast identisch (Tab.Anh.C.23. und Tab.Anh.C.18.).

Durch Intensitätsrechnungen konnte bestätigt werden, daß $AgAlTe_2$-II und $AgGaTe_2$-II isotyp sind. Bei Übernahme der für $AgGaTe_2$-II ermittelten Parameter ergab sich auch für $AgAlTe_2$-II befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten. Der R-Wert beträgt 0,200 (Tab.Anh.C.24.). Für die Intensitätsrechnungen wurden unkorrigierte Intensitäten herangezogen. Die kristallographischen Daten von $AgAlTe_2$-II sind in Tab. 60 zusammengefaßt.

Tab. 60 Kristallographische Daten von $AgAlTe_2$-II

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$P2_13 - T^4$
Achsen:	$a = 10{,}20_2 \pm 0{,}005$ Å
Volumen der Elementarzelle:	$V = 1061{,}8$ Å^3
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle:	10
Dichte (röntg.):	$\varrho = 6{,}10_1$ g/cm^3
Punktlagen:	
12 Te in	12b mit $x = \frac{3}{8}$ $y = 0{,}200$ $z = 0{,}450$
4 Te in	4a mit $x = 0{,}050$
4 Te in	4a mit $x = 0{,}700$
10 Al stat. in	12b mit $x = 0{,}631$ $y = 0{,}790$ $z = 0{,}474$
4 Ag in	4a mit $x = \frac{3}{8}$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0{,}206$ $y = 0{,}544$ $z = 0{,}375$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0{,}704$ $y = 0{,}373$ $z = 0{,}773$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0{,}622$ $y = 0{,}546$ $z = 0{,}523$
1,5 Ag stat. in	12b mit $x = 0{,}625$ $y = 0{,}471$ $z = 0{,}721$
R-Wert:	0,200

4. Diskussion

Mit Ausnahme der Verbindungen $TlBX_2$ kristallisieren alle in dieser Arbeit untersuchten ternären Chalkogenide ABX_2 bei Normaldruck im zinkblendeähnlichen Chalkopyritgitter. Von 15 untersuchten Verbindungen mit Chalkopyritstruktur reagierten 8 unter Drucken bis zu 80 kbar und Temperaturen bis 600° C.* Trotz gleicher Struktur der Normaldruckphasen waren die Reaktionsweisen bei hohen Drucken sehr unterschiedlich. Sie sind in Tab. 61 zusammengestellt.

Der überwiegende Teil der in Tab. 61 aufgeführten Hochdruckumwandlungen läßt sich in das in der Einleitung gebrachte Schema einordnen: der Dichtegewinn bei der Umwandlung resultiert aus einer Erhöhung der Koordinationszahl erster Sphäre. Die Hochdruckreaktionen von $AgAlTe_2$ und $AgGaTe_2$ stellen die ersten Beispiele für einen bisher noch nicht beobachteten Umwandlungstyp dar: der Dichtegewinn erfolgt durch "Schmelzen" eines Kationenteilgitters mit hohem kovalentem Bindungsanteil.
Die gefundenen Umwandlungen von $TlInS_2$ und $CuInS_2$ können bisher noch nicht sicher eingeordnet werden, da beim $TlInS_2$ die Struktur der Normaldruckphase $TlInS_2$-I, beim $CuInS_2$ die der Hochdruckphase noch nicht bekannt ist.**

---

*Eine Zusammenstellung der Versuche mit Verbindungen, die keine Reaktion zeigten, findet sich im Anhang (Tab.C.26.).

** Die beobachteten d-Werte und Intensitäten des Pulverdiagramms von HD-$CuInS_2$ sind in Tab.Anh.C.25. wiedergegeben.

Tab. 61 Hochdruckreaktionen ternärer Chalkogenide mit Stöchiometrie ABX_2

Hochdruckreaktion	Verbindung	$\frac{\Delta V}{V_o}$
Umwandlung zur $AgAlS_2$-II-Struktur	$AgAlS_2$	- 12,7 %
Umwandlung zur α-$NaFeO_2$-Struktur	$TlInS_2$	- 16,2 %
Umwandlung zur $TlInS_2$-III-Struktur (aufgefüllte MoS_2-Str.)	$TlInS_2$	40 kbar: -16,8% 1 bar: -16,2%
Umwandlung in Spinelle $A_{0,5}B_{2,5}X_4$ unter Zersetzung	$CuAlS_2$	- 9,0 %
	$CuAlSe_2$	- 10,4 %
Umwandlung zur NaCl-Struktur	$CuInTe_2$	- 3,3 %
	$AgInTe_2$	- 16,3 %
	$A_xIn_{1-x}Ga_xTe_2$ (x=0,5)	- 11,5 %
	$Ga_xIn_{1-x}Te$ (x=0,2)	- 6,5 %
	$Tl_xIn_{1-x}Te$ (x=0,05)	- 6,9 %
Umwandlung zu NaCl-Defektphasen unter Zersetzung	$AgInTe_2$	ca. - 16 %
	$CuInTe_2$	ca. - 3 %
Umwandlung zur $AgGaTe_2$-II-Struktur	$AgAlTe_2$	- 9,4 %
	$AgGaTe_2$	- 10,6 %
	$Ag_{0,4}Ga_{1,2}Te_2$	- 2,3 %
Umwandlung in bisher unbekannte Strukturtypen	$CuInS_2$	?

Für die Erhöhung der Koordinationszahlen in ternären Chalkogeniden ABX_2 durch Hochdruckreaktion sind mehrere Möglichkeiten denkbar:

1) Erhöhung der Koordinationszahlen eines Teiles der bei Normaldruck tetraedrisch koordinierten Kationen durch Bildung einer einheitlichen Hochdruckphase.

2) Erhöhung der Koordinationszahlen aller bei Normaldruck tetraedrisch koordinierten Kationen durch Bildung einer einheitlichen Hochdruckphase.

3) Erhöhung der Koordinationszahlen eines Teiles der Kationen durch Druckzersetzung unter Abspaltung einer binären Komponente, die ihrerseits in einer Hochdruckmodifikation vorliegen kann.

4) Erhöhung der Koordinationszahlen aller Kationen durch Druckzersetzung unter Abspaltung einer binären Komponente, die wiederum als Hochdruckmodifikation vorliegen kann.

Für alle theoretisch denkbaren Möglichkeiten wurden in der vorliegenden Arbeit Beispiele aufgefunden. Dabei zeigte sich, daß teilweise Koordinationszahlerhöhung unter Bildung einer einheitlichen Hochdruckphase im allgemeinen zu Strukturtypen führte, die bisher noch nicht bekannt waren.

Aus Tab. 61 geht hervor, daß im Hochdruckverhalten der ternären Sulfide und Telluride markante Unterschiede bestehen. Eine Diskussion unter einheitlichen Gesichtspunkten ist

daher nicht möglich. Über das Verhalten der ternären Selenide, die sich als überraschend reaktionsträge erwiesen, kann bisher nur vermutet werden, daß es mehr dem der entsprechenden Sulfide ähnelt. Hierfür spricht das Verhalten von $CuAlSe_2$, das sich als einziges der untersuchten ternären Selenide im Druckbereich bis 50 kbar umwandelte.

Zur Vorhersage von Hochdruckumwandlungen werden in der Literatur häufig Homologiebetrachtungen herangezogen. Solche Betrachtungen sind nur dann zulässig, wenn Normaldruck- und Hochdruckphasen der Verbindungen, die miteinander verglichen werden, jeweils gleiche Strukturen besitzen. Die eigenen Untersuchungen zeigen, daß diese Voraussetzung nur selten erfüllt ist. Für die große Gruppe der ternären Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur ist es vielmehr ein Charakteristikum, daß trotz gleicher Normaldruckstruktur eine Fülle unterschiedlicher Hochdruckphasen gebildet wird.

So ging $AgAlS_2$ unter den Untersuchungsbedingungen in die hexagonale Modifikation $AgAlS_2$-II über. Die Schwefelatome im $AgAlS_2$-II bilden Schichten mit der Abfolge |AB|A... . Damit liegt also formal eine hexagonal dichteste Anionenpackung vor. Überraschend besetzen in dieser Anionenpackung die großen Silberatome Tetraederlücken, die kleinen Aluminiumatome Oktaederlücken. Diese Anordnung ist vom Bild einer idealen, aus Ionen aufgebauten dichtesten Kugelpackung, in der die Tetraederlücken kleiner als die Oktaederlücken sind, nicht zu verstehen. Sie zeigt sehr deutlich, daß das

Druckverhalten der untersuchten Verbindungen durch einen markanten Einfluß kovalenter Bindungskräfte beeinflußt wird. Solche kovalenten Bindungsanteile müssen schon in den Normaldruckphasen mit Chalkopyritstruktur diskutiert werden. Das Auftreten tetraedrischer Koordination in allen Verbindungen wird nur verständlich, wenn man annimmt, daß sie durch überwiegende Beteiligung einer kovalenten Bindung über sp^3-Hybride und nicht durch "passende" Ionenradienquotienten bedingt ist (Tab. 62). Diese Bindung über sp^3-Hybride hat zur Folge, daß in den Chalkopyritphasen die "dichtesten" Anionenpackungen stark aufgeweitet sind, wenn die Tetraederlücken durch große Atome wie Ag oder In besetzt sind. Silber zeigt schon bei Normaldruck ausgeprägte Neigung zu sp^3-Hybridisierung und behält diese unter Druck bei, wenn nicht ein anderer, energetisch ebenfalls sehr günstiger Bindungszustand möglich ist (siehe Disk. der Telluride). Allerdings ist die Annahme reiner sp^3-Hybridisierung im $AgAlS_2$-II sicherlich eine grobe Vereinfachung.

Die Abstände Ag-S im $AgAlS_2$-II sind nämlich nicht alle gleich groß. Sie betragen 3 x 2,74 Å und 1 x 2,46 Å. Das Auftreten von unterschiedlichen Bindungslängen Ag-S bei tetraedrisch koordiniertem Silber wurde schon früher beobachtet. ORGEL[26, 27] hat die "Verzerrung" der sp^3-Hybride des Silbers auf eine schwache Beteiligung von d-Orbitalen zurückgeführt. Eine solche Beteiligung der d-Orbitale diskutiert er auch bei tetraedrisch koordinierten Cu- und Hg-Sulfiden und -Halogeniden, also bei "Ionen", die abgeschlossene d-Schalen aufweisen.

Bisher wird im allgemeinen angenommen, daß in kovalenten Bindungen mit d^{10}-Elementen kaum Hybridisierung mit d-Orbitalen eintritt. Da in den hohen Perioden die Energieunterschiede zwischen d-Orbitalen einerseits und s- und p-Orbitalen andererseits nicht sehr groß sind, ist eine Beteiligung der d-Elektronen aber nicht völlig auszuschließen. Sie wird auch für andere Verbindungen mit VEC 4 und abgeschlossener d-Schale diskutiert (β-Sn und Hochdruckphasen mit β-Sn-Struktur).

Die Hochdruckphase $AgAlS_2$-II ist der erste Vertreter eines Strukturtyps, in dem bei einer Stöchiometrie ABX_2 die Kationen die Oktaeder- und Tetraederlücken einer hexagonal dichtesten Kugelpackung besetzen.
Der Nachweis der Existenz dieses Strukturtyps füllt eine wesentliche Lücke in der strukturchemischen Systematik von Verbindungen, deren Anionengitter dichteste Kugelpackungen bilden (Tab. 63). Eine analoge Kationenverteilung liegt in den bei Normaldruck stabilen Verbindungen $CuCrS_2$, $CuCrSe_2$, $AgCrS_2$ und $AgCrSe_2$ vor, in denen die Anionenschichten jedoch die Abfolge ABCABC... haben und eine kubisch dichteste Packung bilden.[30] Damit erhebt sich die Frage, warum beim $AgAlS_2$ der Übergang der Al-Atome aus tetraedrischer in oktaedrische Koordination mit einem Wechsel der Anionen von kubisch dichtester in hexagonal dichteste Packung verbunden ist, und sich nicht das Gitter des $AgCrS_2$ bildet. Von den Bindungslängen Kation-Anion her ist das nicht zu verstehen.

Tab. 62 Ionenradienquotienten der Kation-Anion-Paare der untersuchten Verbindungen

Kation \ Anion	S	Se	Te
Cu	0,520	0,485	0,435
Ag	0,685	0,636	0,571
Al	0,271	0,252	0,226
Ga	0,337	0,313	0,281
In	0,440	0,408	0,367
Tl	0,517	0,480	0,430

Tab. 63 Verbindungen AX und ABX_2, deren Anionenteilgitter dichteste Kugelpackungen bilden

Anteil der besetzten		Schichtfolge			
Tetraeder-lücken	Oktaeder-lücken	|AB|AB...		|ABCABC|A...	
		AX	ABX_2	AX	ABX_2
1/2	-	Wurtzit	$BeSiN_2$	Zinkblende	Chalkopyrit
1/4	1/2	-	$AgAlS_2$-II	-	$AgCrS_2$
-	1/1	NiAs	-	NaCl	α-$NaFeO_2$ ($LiFeO_2$)

Im rhomboedrischen $AgCrS_2$ ist ebenfalls das kleine Kation (Cr) oktaedrisch und das große Kation (Ag) tetraedrisch koordiniert[30]. Auch hier ist die Koordination des Silbers nicht gleichmäßig: die Ag-S-Abstände betragen 3 x 2,76 Å und 1 x 2,44 Å. Im Unterschied zum $AgAlS_2$-II treten beim $AgCrS_2$ jedoch kurze $Kation_{okt.}$ - $Kation_{tetr.}$ - Abstände auf (Cr-Ag = 2,77Å). Bei gleichzeitiger Besetzung von Oktaederlücken und Tetraederlücken einer kubisch-dichtesten Anionenpackung lassen sich bei einer Stöchiometrie ABX_2 derartig kurze Kation - Kation -Abstände nicht vermeiden, da auch Tetraederlücken besetzt werden müssen, die mit besetzten Oktaederlücken flächenverknüpft sind. Bei einer Anionenschichtfolge |AB|A... stehen dagegen auch für die Stöchiometrie ABX_2 genügend Tetraeder zur Verfügung, die mit den besetzten Oktaedern kantenverknüpft sind. Deshalb sind beim $AgAlS_2$-II große $Kation_{okt.}$ - $Kation_{tetr.}$ - Abstände von 3,71 und 4,24 Å möglich.

Die kurzen Abstände Cr-Ag bleiben auch unter hohen Drucken erhalten [31]. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf Metall - Metall - Wechselwirkungen über d-Orbitale zurückzuführen, die bei Übergangsmetallen diskutiert werden müssen. Beim $AgAlS_2$-II sind dagegen keine d-Wechselwirkungen zwischen Al und Ag möglich. Unter Berücksichtigung der Symmetriebedingungen ist daher die Anordnung in hexagonaler Schichtfolge günstiger, da sie die größeren Kationen-Kationen-Abstände zuläßt.

Wenn im $AgAlS_2$ auch die Ag-Atome in oktaedrische Koordination übergehen, sollte sich entsprechend der Systematik von der Tab. 63 eine Phase bilden, die ein ternäres Analogon entweder zur NiAs-Struktur oder zur NaCl-Struktur (α-$NaFeO_2$-Typ bzw. $LiFeO_2$-Typ) darstellt. Ein derartiger Übergang konnte im Druckbereich bis 60 kbar nicht beobachtet werden. Die hohe Druckstabilität von $AgAlS_2$-II ist überraschend, da die analoge Verbindung $AgInS_2$ bereits bei 20 kbar in eine Hochdruckphase mit α-$NaFeO_2$-Struktur übergeht[32]. Offensichtlich wird in ternären Verbindungen die Beständigkeit des Silbers in tetraedrischer Koordination stark durch das andere Kation beeinflußt. Die Gründe hierfür sind noch nicht klar. Man könnte auch vermuten, daß die verzerrt tetraedrische Koordination [3+1] eine besondere Stabilisierung bewirkt. In diese Richtung deutet die Druckstabilität von $AgCrS_2$.

Geordnete Verteilung unterschiedlicher Kationen auf Oktaeder- und Tetraederlücken einer kubisch-dichtesten Anionenpackung tritt auch in einem weiteren Strukturtyp auf, der bei Sulfiden und Seleniden sehr häufig beobachtet wird, dem Spinell-Typ. Die kubische Elementarzelle des Spinellgitters enthält 32 Anionen, die 64 Tetraederlücken und 32 Oktaederlücken bilden. Von diesen besetzen die Kationen acht möglichst weit voneinander entfernte Tetraederlücken und 16 Oktaederlücken, die mit den besetzten Tetraederlücken über Ecken verknüpft sind. Daraus folgt die Stöchiometrie AB_2X_4. Eine Besetzung zusätzlicher Kationenplätze führt

zu relativ kurzen Kation-Kation-Abständen und wurde bisher nicht beobachtet. Dagegen tritt eine Unterbesetzung des Kationenteilgitters relativ häufig auf (γ-Al_2O_3, Al_2S_3, β-In_2S_3). In den meisten Spinellen weicht die Anordnung der Anionen deutlich von der idealen kubisch-dichtesten Kugelpackung ab.

Die Tetraederlücken können sich durch Variation des Anionenparameters x auf Kosten der Oktaederlücken vergrößern (Abb. 14). Dadurch kann eine optimale Anpassung des Anionengitters an die unterschiedlichen Größen der Kationen erreicht werden. Zweifellos ist diese Flexibilität ein wichtiger Grund für das häufige Auftreten des Spinelltyps. Hochdruckuntersuchungen an ternären Chalkogeniden der Stöchiometrie AB_2X_4 (A = Zn,Cd,Hg; B = Al,Ga,In; X = S,Se) und der Stöchiometrie AB_5X_4 (A = Ag; B = In; X = S,Se) haben gezeigt, daß Spinellphasen auch unter Druck gebildet werden, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Anionen und Kationen groß ist und die A-Kationen bevorzugte Neigung zu tetraedrischer Koordination zeigen[33,34,35,36,17].

Die beim $AgAlS_2$ beobachtete Bevorzugung der tetraedrischen Koordination von Silber zeigt sich auch im Druckverhalten der Chalkopyritphase $AgInS_2$[17]. Diese Verbindung reagiert schon bei Drucken unter 20 kbar und 50 - 300° C unter Abspaltung von Ag_2S zu einer Spinellphase mit der Stöchiometrie $Ag_{0,5}In_{2,5}S_4$. In diesem Hochdruckspinell werden die 16 Oktaederlücken von den In-Atomen und die 8 Tetraederlücken statistisch von je 4 Ag- und In-Atomen besetzt. Eine analoge

Zersetzungsreaktion beim $AgAlS_2$ würde dazu führen, daß 4 Ag- und 4 Al-Atome statistisch über die 8 Tetraederlücken verteilt wären.

Ein Vergleich der Paulingschen kovalenten Tetraederradien von Ag (1,52 Å) und Al (1,26 Å) zeigt jedoch, daß die beiden Kationen sehr unterschiedliche Größe haben. Deshalb sollte eine statistische Verteilung von Ag und Al nicht sehr stabil sein. Erwartungsgemäß wurde beim $AgAlS_2$ auch keine Zersetzung beobachtet. $CuAlS_2$ und $CuAlSe_2$ gingen dagegen bei 80 kbar, 600° C bzw. bei 60 kbar, 600° C unter Abspaltung der binären Komponente $Cu_2S(Se)$ in Hochdruckphasen mit Spinellstruktur über. Da die kovalenten Tetraederradien von Cu (1,35 Å) und Al (1,26 Å) vergleichbar sind, ist dieses Verhalten nicht ungewöhnlich. Dennoch erhebt sich die Frage, warum nicht Hochdruckphasen vom $AgAlS_2$-II-Typ gebildet wurden, in denen alle Al-Atome oktaedrisch koordiniert wären. In Tab. 64 sind die Volumenänderungen wiedergegeben, die für die hypothetischen Umwandlungen von $CuAlS_2$ und $CuAlSe_2$ aus der Chalkopyritstruktur in Hochdruckphasen mit $AgAlS_2$-II-Struktur abgeschätzt wurden. Dabei wurden die Größen der Elementarzellen mit den aus der Literatur bekannten Bindungslängen für Cu-S(Se) und Al-S(Se) berechnet. Die erhaltenen Zahlenwerte können daher nur grobe Näherungswerte darstellen. Es zeigt sich, daß für eine Umwandlung in die $AgAlS_2$-II-Struktur bei $CuAlS_2$ wie auch bei $CuAlSe_2$ Volumenverminderungen zu erwarten wären, die mindestens ebenso groß sind

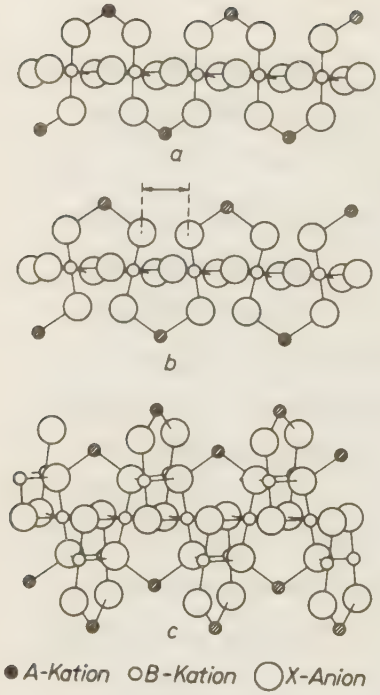


Abbildung 14 Ausschnitte aus dem Spinellgitter

a) Kantenverknüpfung unverzerrter (BX_6)-Oktaeder bei x = 0,375. Von den vier nächsten X-Nachbarn der 8 Kationen sind jeweils nur zwei eingezeichnet.

b) Kantenverknüpfung verzerrter (BX_6)-Oktaeder bei $x > 0{,}375$ (die kürzesten Anion-Anion-Abstände sind durch einen Pfeil markiert). Man erkennt deutlich die Vergrößerung der tetraedrischen Bindungslängen A-X.

c) Verknüpfung der verzerrten Oktaederketten zum dreidimensionalen Spinellgitter

Tab. 64 Volumenänderungen bei hypothetischen Umwandlungen von $CuAlS_2$ und $CuAlSe_2$ in $AgAlS_2$-II-Struktur

Verbindung	$\frac{\Delta V}{V_o}$ beim Übergang in	
	$AgAlS_2$-II-Struktur	HD-Spinell + A_2X
$CuAlS_2$	- 11 %	- 10,6 %
$CuAlSe_2$	- 12 %	- 9, %
$AgAlS_2$	- 12,7 %	-

wie die bei Zersetzung und Übergang in die Spinellstruktur. Daraufhin wurden die Röntgendiagramme von $CuAlS_2$ und $CuAlSe_2$ noch einmal überprüft: Auf einigen Pulveraufnahmen von Hochdruckproben des $CuAlS_2$ traten Reflexe mit sehr schwacher Intensität auf, die auf das Vorliegen einer Hochdruckphase mit $AgAlS_2$-II-Struktur hinweisen könnten. Infolge zahlreicher Koinzidenzen in den linienreichen Pulverdiagrammen konnte bisher jedoch keine eindeutige Entscheidung getroffen werden. Wenn Hochdruckphasen des $CuAlS_2$ und $CuAlSe_2$ mit $AgAlS_2$-II-Struktur existieren, ist ihr Existenzgebiet jedenfalls sehr klein. Erfolgversprechende Versuche zur Reindarstellung dieser Phasen können nur in einer Apparatur durchgeführt werden, die im Bereich von 50 - 80 kbar hohe Druckkonstanz ermöglicht. Mit dem "Simple-Squeezer" ist diese Möglichkeit nicht gegeben.

Beim $TlInS_2$ treten zwei Hochdruck-Modifikationen auf, die sich durch die Schichtfolge der Schwefel-Atome und die Koordination von Tl unterscheiden.
Das rhomboedrische $TlInS_2$-II hat α-$NaFeO_2$-Struktur. Dieser Strukturtyp ist eng mit der NaCl-Struktur verwandt. Er tritt häufig dann auf, wenn Kationen unterschiedlicher Größe die Oktaederlücken einer kubisch dichtesten Packung von Anionen besetzen (Schichtfolge ABCABC). Er leitet sich von der NaCl-Struktur dadurch ab, daß die unterschiedlichen Metallatome alternierend die Ebenen abcabc... des flächenzentrierten Metallteilgitters besetzen, die in Richtung einer

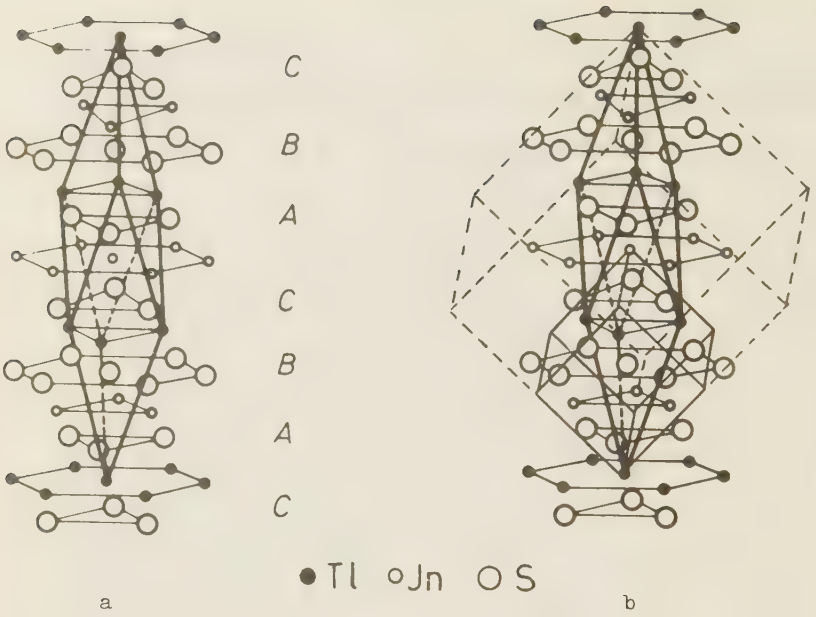


Abbildung 15

a) Rhomboedrische Elementarzelle des $TlInS_2$-II

b) Um die Beziehung zur NaCl-Struktur deutlich zu machen, ist ein Elementarzellwürfel des NaCl-Gitters eingezeichnet (ausgezogene Kanten). Der große Würfel (gestrichelte Kanten) mit $a' = 2a_{NaCl}$ beschreibt die kubische Elementarzelle, von der sich die Spinelle ableiten. Damit ergibt sich die Beziehung $c_{hex.}\ (\alpha\text{-}NaFeO_2) = a'_{Spinell} \cdot \sqrt{3} = 2a_{NaCl} \cdot \sqrt{3}$.

Raumdiagonale aufeinander folgen (Abb. 15). Insgesamt resultiert damit eine Schichtfolge AcBaCbAcBaCb... . Die Besetzung aufeinanderfolgender Ebenen abc mit unterschiedlichen Kationen bewirkt, daß die Abstände der einzelnen Anionenschichten in Richtung der Schichtnormale nicht mehr gleichmäßig sind. Die Abweichung wird besonders groß, wenn die Kationenradien stark differieren. Im $TlInS_2$-II sind die Schwefeloktaeder um ein Thalliumatom so stark verzerrt, daß es sinnvoller erscheint, von trigonalen Antiprismen zu sprechen (Tab. 24).
In Verbindung mit Thallium wurde der α-$NaFeO_2$-Typ beim $TlSbTe_2$ und $TlBiTe_2$ bereits beobachtet[37]. Oktaedrische Koordination von Tl durch das relativ kleine Anion Schwefel ist dagegen ungewöhnlich. Erwartungsgemäß ist diese Anordnung bei Normaldruck auch nicht sehr stabil. $TlInS_2$-II konnte in reiner Form nur deshalb gewonnen werden, weil die Weiterreaktion zu $TlInS_2$-III unter Druck kinetisch gehemmt ist.

Im hexagonalen $TlInS_2$-II bilden die Schwefelatome Schichten mit der Abfolge |AABB|A... . Dadurch entstehen zwischen den Schichten AA oder BB Lücken von der Form trigonaler Prismen, die von den Thalliumatomen besetzt sind. Die Indiumatome besetzen die Oktaederlücken zwischen den Schwefelschichten AB bzw. BA. Der wesentliche Unterschied zwischen $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III liegt also in der Koordination der Thalliumatome. Obwohl eine trigonal-prismatische Anordnung der Schwefelatome mehr Platz für die Thalliumatome bietet als

eine oktaedrische Anordnung, sind die Schwefelprismen um Thallium immer noch stark aufgeweitet. Diese Aufweitung erstreckt sich hauptsächlich in Richtung der hexagonalen c-Achse. Die Oktaeder um die In-Atome sind dagegen nur wenig gestaucht (Abb. 16). In Tab. 65 werden die Abstände und Bindungswinkel von $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III miteinander verglichen. Dabei fällt auf, daß sich die Tl-S-Abstände in beiden Modifikationen nur wenig unterscheiden, während die Anordnung der S-Atome um die In-Atome im $TlInS_2$-III viel regelmäßiger als im $TlInS_2$-II ist.

Die Struktur des $TlInS_2$-III zeigt große Ähnlichkeit mit den Alkalimetall-Einlagerungsverbindungen von Molybdändisulfid. In diesen Verbindungen bilden Molybdän und Schwefel über d^4sp-Hybride des Molybdäns Schichten aus trigonalen Prismen, die so aufeinander folgen, daß zwischen ihnen Oktaederlücken entstehen. In diese Lücken werden die großen Alkaliionen eingelagert. Man könnte daher von einem "teilweise aufgefüllten" MoS_2-Gitter sprechen. Da für Tl mit seiner abgeschlossenen 5d-Schale und den beiden energetisch sehr stabilen $6s^2$-Elektronen aber keine kovalenten Bindungsanteile über d-Elektronen diskutiert werden können, besteht nur eine formale Ähnlichkeit zu den Molybdändisulfid-Einlagerungsverbindungen. Bei den Verbindungen $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III ist vielmehr die Tendenz der In-Atome strukturbestimmend, mit Schwefel Oktaederschichten zu bilden, zwischen denen sich die großen Tl-Ionen passende Lücken suchen müssen. Je nach Anordnung der In-S-Oktaederschichten sind das entweder trigonale

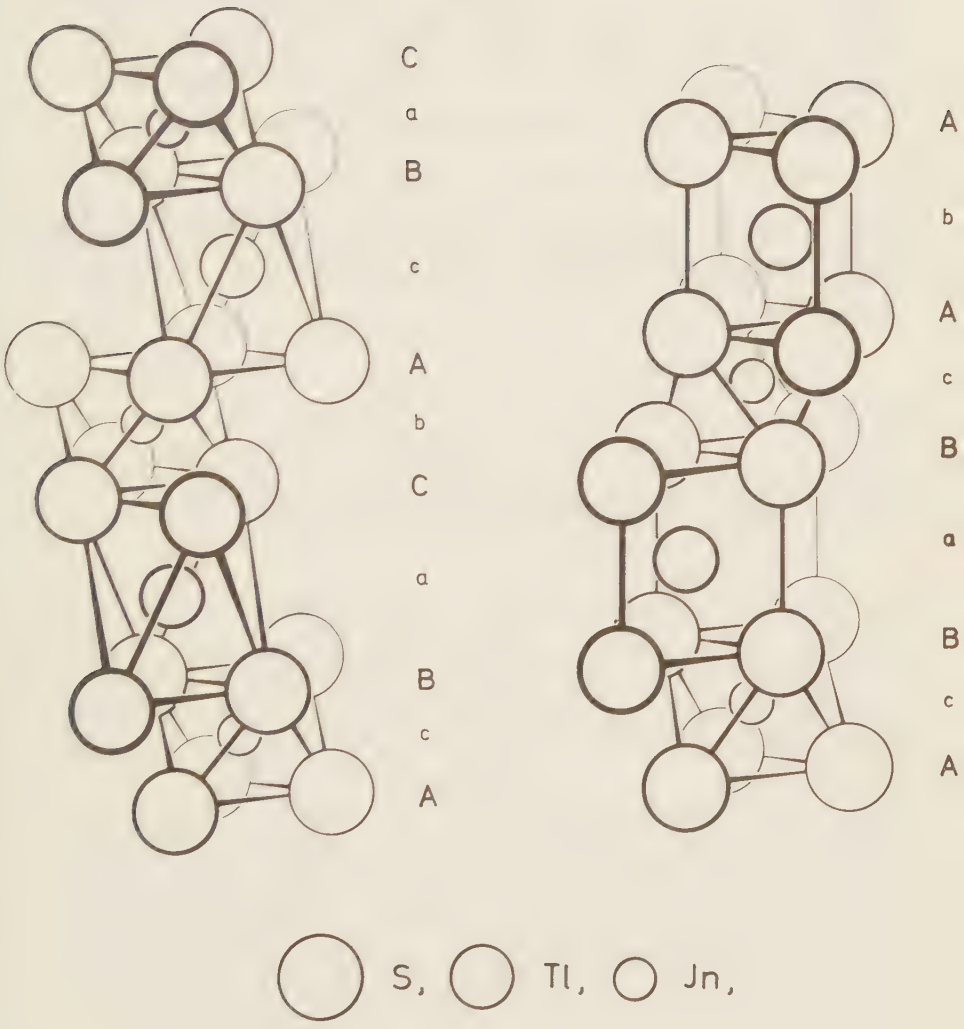


Abbildung 16 Vergleich der Koordinationspolyeder in $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III

Prismen oder trigonale Antiprismen. Da die Tl-Ionen für die zur Verfügung stehenden Lücken in jedem Falle zu groß sind, ist die Anordnung des $TlInS_2$-III stabiler, da in dieser die Oktaederschicht In-S optimale Abmessungen einnehmen kann. Die strukturellen Gegebenheiten legen es nahe, die Verbindungen $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III nicht als Thallium-Indium-Sulfid sondern als Thálliumthioindat $Tl^+(InS_2)^-$ zu formulieren.

Tab. 65 Vergleich der Bindungswinkel (in °) und Bindungslängen (Å) von $TlInS_2$-II und $TlInS_2$-III

	Tl-S	In-S	Koordinations-Polyeder um Tl	Oktaeder um In	S–Tl–S	S–In–S
$TlInS_2$-II	6x3,18Å	6x2,62Å	6x3,83Å 6x5,80Å	6x3,83Å 6x3,57Å	74,0°	94,0°
$TlInS_2$-III	6x3,12Å	6x2,68Å	6x3,83Å 3x4,40Å	6x3,83Å 6x3,75Å	89,67°	88,85°

Die ternären Telluride $ABTe_2$ verhalten sich unter hohen Drucken sehr viel einheitlicher als die entsprechenden Sulfide und Selenide. Bisher wurden nur zwei verschiedene Reaktionsweisen gefunden: Umwandlung in Hochdruckphasen mit NaCl- oder $AgGaTe_2$-II-Struktur.

Ein besonders einfaches Reaktionsschema scheint bei der Bildung der Hochdruckphasen mit NaCl-Struktur vorzuliegen: Beibehaltung des kubisch dichtestgepackten Anionengitters und vollständiger Übergang der Kationen aus tetraedrischer in oktaedrische Koordination. Bei näherer Betrachtung der experimentellen Ergebnisse drängen sich jedoch einige Fragen auf:

1. Warum ist die Gitterkonstante des $CuInTe_2$-II um 1,6 % größer als die des $AgInTe_2$-II, obwohl Kupfer wesentlich kleinere Atom- und Ionenradien hat als Silber?

2. Warum kann Gallium, das in der Größe mit Kupfer vergleichbar ist, im untersuchten Druckbereich nur in kleinen Mengen in NaCl-Phasen eingebaut werden?

3. Warum werden bei ternären Telluriden nur oktaedrisch koordinierte Hochdruckphasen mit NaCl-Struktur, d. h. mit statistischer Verteilung der unterschiedlichen Kationen gefunden und nicht auch solche mit geordneter Kationenverteilung, etwa mit α-$NaFeO_2$-Struktur?

Diese Probleme sind eng mit der Frage nach der chemischen Bindung in den Hochdrucktelluriden mit NaCl-Struktur verknüpft. Leider kann diese bisher nicht eindeutig beantwortet werden, da Messungen der physikalischen Eigenschaften noch nicht vorliegen

und auch in dieser Arbeit nicht beabsichtigt waren. Erschwerend ist dabei die Tatsache, daß das Auftreten der NaCl-Struktur nicht von vornherein an einen bestimmten Bindungstyp gebunden ist, wie die Beispiele NaCl, TiC und PbS zeigen.

Da schon in den tetraedrisch koordinierten Ausgangsverbindungen Bindungen mit starken kovalenten Anteilen (sp^3-Hybridisierung) vorliegen, war zu erwarten, daß das Ionenmodell die Verhältnisse in den Hochdruckphasen nicht beschreiben kann. Diese Erwartung wird u. a. dadurch bestätigt, daß kein Zusammenhang zwischen der Bildungstendenz der NaCl-Phasen und den Ionenradienquotienten (Tab. 62) besteht ($AgInTe_2$: Umwandlung bei 17 kbar; $AgInS_2$: keine analoge Umwandlung bei gleichen Drucken[17]). Auch die Gitterkonstanten der NaCl-Phasen sind aufgrund ionogener Vorstellungen nicht zu deuten ($AgInTe_2$-II:6,02 Å; $CuInTe_2$-II: 6,12 Å).

Einen Hinweis auf die in den Hochdruckphasen vorliegenden Verhältnisse gab die Beobachtung[18], daß beim $AgInSe_2$ eine Hochdruckphase mit trigonal verzerrter NaCl-Struktur existiert, in der die Kationen und Anionen die Koordinationszahlen [3+3] haben. Diese Koordination deutet darauf hin, daß bei der Bindung p-Orbitale eine entscheidende Rolle spielen. Damit wird für die Hochdruckphasen mit unverzerrter NaCl-Struktur ein Bindungszustand wahrscheinlich, wie er für die Monochalkogenide der 4. Hauptgruppe mit NaCl-Struktur diskutiert wird: ein mesomeres System aus in drei Raumrichtungen senkrecht aufeinanderstehenden $p\sigma$-Bindungen. Voraussetzung für ein solches Bindungssystem, das bisher vor allem mit Elementen aus den höheren Perioden des Periodensystemes beobachtet wurde, ist das Vorhandensein von im Mittel 3 p-Elektronen pro Atom.

Die Ausbildung einer mesomeren pσ-Bindung scheint bei Telluriden energetisch besonders günstig zu sein, da auch Atome mit unterschiedlicher Größe wie Cu oder Ga zusammen mit In und Te in NaCl-Phasen mit statistischer Kationenverteilung übergehen.

Für die Ausbildung eines pσ-Bindungssystems der beschriebenen Art müssen pro Atom 3 p-Elektronen zur Verfügung stehen. Das bedeutet, daß beim $AgInTe_2$ die s-Elektronen von Ag und In vollständig in die p-Zustände gehoben werden und die s-Niveaus beider Kationen leer sind. Mit den 8 p-Elektronen der 2 Te-Atome ergibt sich in der NaCl-Phase $AgInTe_2$-II folgende Elektronenverteilung:

Ag: $4d^{10}\ 5s^0\ 5p^3$
In: $4d^{10}\ 5s^0\ 5p^3$
2Te: $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$.

Ersetzt man das Silber im $AgInTe_2$ durch ein Element der 3. Gruppe des Periodensystems, etwa Indium, so erhöht sich die Zahl der von den Kationen eingebrachten Elektronen. Im Hochdruck-InTe mit NaCl-Struktur[45] muß sich ein Elektron pro Kation im 5s-Zustand befinden, der nicht zur Bindung beiträgt. Die wahrscheinliche Elektronenkonfiguration ist:

In $4d^{10}\ 5s^1\ 5p^3$
In $4d^{10}\ 5s^1\ 5p^3$
2Te $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$.

Beim SnTe mit NaCl-Struktur sind schließlich die s-Zustände aller Kationen voll besetzt, so daß die Elektronenverteilung

Sn $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$
Te $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$

resultiert.

Diese zunehmende Auffüllung der nicht an der Bindung beteiligten s-Zustände muß sich auf die Bindungslängen und damit auch auf die Gitterkonstanten der NaCl-Phasen auswirken. Abb. 17 zeigt, daß die Gitterkonstanten vom $AgInTe_2$-II über HD-InTe zu SnTe mit zunehmender Anzahl der nicht zur Bindung benötigten s-Elektronen kontinuierlich ansteigt.

Dieser Zusammenhang zwischen der Anzahl der nicht an der Bindung beteiligten s-Elektronen und der Gitterkonstanten der NaCl-Phasen erlaubt auch eine Deutung der ungewöhnlich großen Gitterkonstante der Hochdruckphase $CuInTe_2$-II. Für diese würde man zunächst die gleiche Elektronenverteilung erwarten wie für die analoge Phase $AgInTe_2$-II. Beim Silber scheint die abgeschlossene d^{10}-Konfiguration besonders stabil zu sein. Die Chemie des Kupfers zeichnet sich dagegen durch den leichten Übergang $3d^{10}\ 4s^1 \rightarrow 3d^9\ 4s^2$ aus.

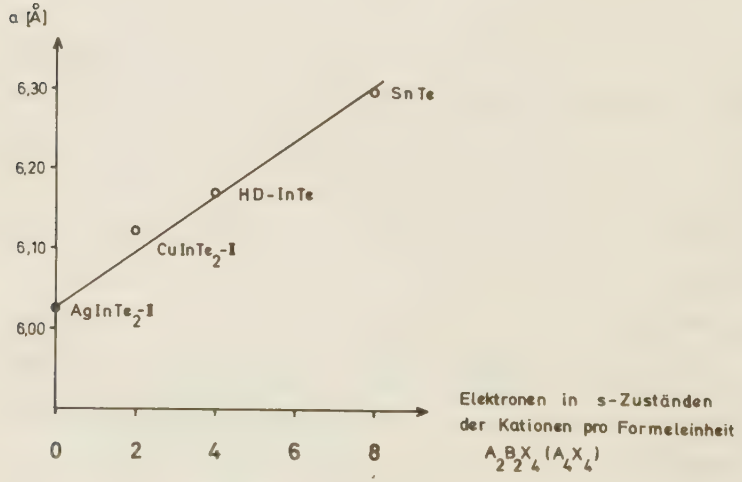


Abbildung 17 Gitterkonstanten ternärer und binärer Chalkogenide mit NaCl-Struktur in Abhängigkeit von der Zahl der nicht an der Bindung beteiligten s-Elektronen

Berücksichtigt man weiter, daß einwertiges Kupfer in okaedrischer Koordination durch Tellur bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, liegt es nahe, für die Phase $CuInTe_2$-II einen druckinduzierten Valenzwechsel $Cu^{I} \rightarrow Cu^{II}{}_{+e^-}$ zu postulieren. Derartige Valenzwechsel sind unter Druck nicht ungewöhnlich und schon vom Eisen[42,43] und einigen Lanthaniden[44] bekannt. Nach diesen Überlegungen sollte sich also beim $CuInTe_2$-II im Gegensatz zum $AgInTe_2$-II ein Elektron pro Formeleinheit in den s-Zuständen der Kationen befinden, und eine Aufweitung der Elementarzelle bewirken. Wo dieses s-Elektron lokalisiert ist, ist unsicher. Neben der Elektronenverteilung 1) ist auch die Verteilung 2) denkbar, da Indium gegenüber Kupfer eine höhere effektive Kernladung besitzt.

1) Cu: $3d^9\ 4s^1\ 4p^3$
In: $4d^{10}\ 5s^0\ 5p^3$
2Te: $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$

2) Cu: $3d^9\ 4s^0\ 4p^3$
In: $4d^{10}\ 5s^1\ 5p^3$
2Te: $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$

Wie Abb. 17 zeigt, ist der Anstieg der Gitterkonstanten beim $CuInTe_2$-II größer als erwartet. Dieser Effekt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß regelmäßige oktaedrische Umgebung für d^9-Ionen nicht sehr günstig ist. Alle bisher bekannten Verbindungen mit oktaedrisch koordiniertem Kupfer sind aufgrund des Jahn-Teller-Effekts verzerrt. Im $CuInTe_2$-II wurde Kupfer in unverzerrt oktaedrischer Koordination erhalten. Daß dieser Zustand nicht sehr stabil sein kann, zeigt sich auch in der geringen Metastabilität von $CuInTe_2$-II bei Normaldruck.

Die Gitterkonstanten der tetraedrisch koordinierten Normaldruckphase $CuInTe_2$-I und der oktaedrisch koordinierten Hoch-

druckphase $CuInTe_2$-II unterscheiden sich nur um 0,07 Å. Dieser geringe Unterschied ermöglicht beim $CuInTe_2$ im Gegensatz zu $AgInTe_2$ die Ausbildung einheitlicher Zwischenphasen bei der Rückumwandlung der Hochdruckphase, da die Dimensionen des Anionenteilgitters sowohl für tetraedrische als auch für oktaedrische Koordination des Kupfers passende Bindungslängen zulassen.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß sich ein stabiles $p\sigma$-Resonanzsystem bei p^3-Konfiguration der beteiligten Atome vor allem dann ausbildet, wenn diese annähernd gleiche Größe haben. Starke Größenunterschiede der Atome, die ein Gitter mit NaCl-Struktur aufbauen, üben eine destabilisierende Wirkung aus. So wurde beim $AgInSe_2$ nach der Druckbehandlung eine trigonal verzerrte NaCl-Struktur beobachtet[18]. Auch InSe und GaTe gehen unter Druck nicht wie das homologe InTe in Phasen mit NaCl-Struktur über[45]. Dieser destabilisierende Einfluß der unterschiedlichen Atomgrößen ist mit dafür verantwortlich, daß im $AgInTe_2$-II nur 50 % der In-Atome durch Ga ersetzt werden können[22]. Im HD-InTe können nur 20 % der In-Atome durch Ga ersetzt werden[46]. Neben den unterschiedlichen Atomgrößen trägt sicherlich auch die große Stabilität von Ga in tetraedrischer Koordination dazu bei, daß In nicht vollständig durch Ga ersetzt werden kann. Die ausgeprägte Bevorzugung tetraedrischer Koordination durch Ga, die auch bei Normaldruck zu beobachten ist, stellt eine Anomalie in der 3. Gruppe des PSE dar. Sie ist wohl auf die vergleichsweise hohe Elektronegativität[47,48] von Ga in sp^3-Hybridisierung zurückzuführen[49]. Ein ähnliches Verhalten kann auch beim

Germanium in der 4. Gruppe des PSE beobachtet werden[47,48,49].

Bei Drucken über 20 kbar zersetzt sich beim $AgInTe_2$ und über 30 kbar auch beim $CuInTe_2$ die stöchiometrische NaCl-Phase. Dabei entstehen NaCl-Defektphasen und Hochdruckmodifikationen der binären Komponenten A_2X. Berechnet man die Volumenänderungen bei der Zersetzung von $AgInTe_2$ aus den bei Normaldruck gemessenen Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte, so erhält man eine Volumenzunahme von 2,2 %, wenn man für Ag_2Te das Volumen der Hochdruckphase Ag_2Te-II[12] einsetzt. Selbst wenn bei höheren Drucken Ag_2Te-III[12] entsteht, errechnet sich die Volumenzunahme noch zu 1,6 %. Eine Hochdruckreaktion unter Volumenzunahme kann jedoch bei konstanter Temperatur nicht ablaufen. Das bedeutet, daß die entstandenen NaCl-Defektphasen eine höhere Kompressibilität besitzen müssen als die stöchiometrischen NaCl-Phasen. Zweifellos spielt aber auch die Entropie bei den Zersetzungsreaktionen eine große Rolle.

Bei den Systemen mit Cu_2Te kommt erschwerend hinzu, daß Cu_2Te unter hohen Drucken nicht stabil ist[21]. Es disproportioniert zu Telluriden unterschiedlicher Stöchiometrie. Über das Volumen der verschiedenen Disproportionierungszwischenstufen können keine sicheren Aussagen gemacht werden.

Frühere Versuche in den Systemen $AgIn_{1-x}Ga_xTe_2$[22] und $In_{1-x}Ga_xTe$[47] zeigten, daß in den Hochdruck-NaCl-Phasen Indium nicht vollständig durch Gallium ersetzt werden kann. In Übereinstimmung mit diesen Befunden ging $AgGaTe_2$ bei Drucken über 10 kbar in eine Hochdruckphase mit eigener Struktur über. Diese läßt keinen Vergleich mit den bisher bei binären oder ternären Chalkogeniden gefundenen Strukturtypen zu. Sie konnte für $AgGaTe_2$-II aufgeklärt werden. $AgAlTe_2$-II ist zu $AgGaTe_2$-II isotyp. Im $AgGaTe_2$-II bilden die Te-Atome ein Anionengitter, das große Ähnlichkeit mit dem Gitter des metallischen β-Mangan aufweist. Die Ga-Atome besetzen in diesem Teilgitter Tetraederlücken. Die Mehrzahl der Ag-Atome ist statistisch über eine große Zahl von Tetraederlücken und trigonal-planar koordinierten Plätzen verteilt; nur ein Teil ist in Oktaederlücken lokalisiert. Die oktaedrischen Bindungslängen Ag-Te weichen mit 3,23 Å relativ stark von den im $AgInTe_2$-II gefundenen Bindungslängen (3,01 Å) ab. Diese starke Aufweitung der Oktaederlücken im $AgGaTe_2$-II spricht dafür, daß die große Volumenänderung $\frac{\Delta V}{V_o} = -10{,}6\ \%$ bei der Umwandlung in die Hochdruckphase mit β-Mn-ähnlichem Anionengitter nicht auf den Übergang von Ag aus tetraedrischer in oktaedrische Koordination zurückzuführen ist. Damit stimmt überein, daß die Ausbildung dieses Anionengitters, in dessen Tetraederlücken Ga- und Ag-Atome verteilt sind, nicht an die Besetzung der Oktaederlücken gebunden ist. In der Hochdruckphase $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$ sind nur noch Tetraeder-

lücken und trigonal-planare Positionen besetzt. Der Dichtegewinn bei der Hochdruckumwandlung $AgGaTe_2$-I $\longrightarrow$ $AgGaTe_2$-II kommt dadurch zustande, daß das Anionengitter der Hochdruckphase zahlreiche flächenverknüpfte Tetraederlücken enthält, in denen die Ag-Ionen nicht lokalisiert, sondern frei beweglich, quasi "geschmolzen" verteilt sind. Dieser Zustand der Ag-Ionen äußert sich in einem hohen Ionenleitvermögen des $AgGaTe_2$-II.

Verbindungen, die sich durch hohe Kationenleitfähigkeit auszeichnen, weil ihr Kristallgitter Ag^+-oder Cu^+-Ionen enthält, die über eine große Anzahl von miteinander in Verbindung stehenden Tetraederlücken wandern können, sind schon seit längerer Zeit bekannt. Es handelt sich in der Regel um Hochtemperatur-Modifikationen der Ag-(Cu)-Halogenide, -Sulfide oder -Halogenidsulfide. An der Phase $AgGaTe_2$-II konnte erstmals nachgewiesen werden, daß eine extreme Delokalisierung von Kationen auch durch Druckeinwirkung erreicht werden kann.
Die Strukturen der bisher bekannten Ionen-leitenden Hochtemperaturphasen leiten sich meist von kubisch-flächenzentrierten oder kubisch-raumzentrierten Anionengittern ab (Tab. 66,67).

Tab. 66 Ionenleitende Hochtemperaturphasen mit kubisch-flächenzentriertem Anionenteilgitter

Verbindung	Existenzbereich	Gitterkonst.(Å)	bei °C	Lit.
Cu_2S	>460° C	5,725	465	50
Cu_2Se	>103° C	5,833	200	51,52
Cu_2Te	>465° C	6,10	460	53
Ag_2S	>600° C	6,269	600	54
Ag_2Te	>150° C	6,572	250	51,55,56
CuJ	404 - 602° C	6,15	410	57,58,59

Tab. 67 Ionenleitende Hochtemperaturphasen mit kubisch-innenzentriertem Anionenteilgitter

Verbindung	Existenzbereich	Gitterkonst.(Å)	bei °C	Lit.
Ag_2S	177 - 600° C	4,870	190	51,54,60,61, 62,63,64,65
Ag_2Se	133 - 435° C	4,978	140	51,61,65,66
Ag_2Te	>800° C	5,29	825	67
AgJ	>147° C	5,020	155	68,69
Ag_3SJ	>235° C	4,993	300	70
CuBr	470 - 488° C	4,56	470	71

Die Beschreibung der Phasen mit kubisch-flächenzentriertem Anionengitter erfolgt in Raumgruppe $F\bar{4}3m$ - T_d^2, wobei die Anionen die Punktlage 4a besetzen und die Kationen über die Punktlagen 4b, 4c, 4d und 16e (mit $x = \frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$) verteilt sind. Die Punktlagen 4c und 4d geben die Tetraederlücken, Punktlage 4b die Oktaederlücken des Anionengitters wieder. Punktlage 16e beschreibt Gitterplätze, an denen die Kationen von 3 Anionen in kurzem Abstand ("trigonal-planare Position") und 2 Anionen in größerem Abstand umgeben sind. Auch in den kubisch-innenzentrierten Anionengittern (Raumgruppe $Im3m$ - O_h^9, Anionen in 2a) sind die Kationen auf Tetraederlücken (Punktlage 12d), Oktaederlücken (6b) und trigonal-planare Positionen (24e mit $x = \frac{3}{8}$) verteilt. Dabei überrascht zunächst, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kationen auf den trigonal-planaren Positionen recht hoch ist (Tab. 68). Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß hier wahrscheinlich keine Koordinationspolyeder im üblichen Sinne vorliegen. Es scheint sich vielmehr um Übergangszustände bei der Diffusion der delokalisierten Kationen zu handeln.
Abb. 18 zeigt, daß diese Diffusion über einander sehr naheliegende Gitterpunkte erfolgt, so daß statistisch sehr kurze Kation-Kation-Abstände auftreten können.

Allen bisher aufgefundenen Verbindungen dieser Art ist gemeinsam, daß sie entweder mehr Kationen als Anionen oder Kationen und Anionen in gleicher Zahl enthalten.

Tab. 68 Kationenverteilung in Hochtemperaturphasen mit "delokalisierten" Kationen [51,72]

Verbindung	Anteil der Kationen mit		
	tetraedrischer Koordination	oktaedrischer Koordination	trigonal-planarer Koordination
$Cu_{1,8}Se$	55 %	9 %	36 %
$Cu_{1,5}Te$	66 %	14 %	20 %
Ag_2Te	50 %	-	50 %

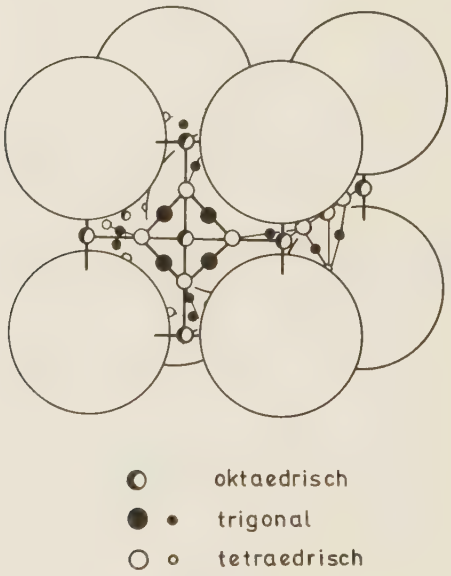


Abbildung 18 Kationenplätze in Hochtemperaturphasen mit kubisch-innenzentriertem Anionengitter und hohem Kationenleitvermögen

Die Struktur der Hochdruckphase $AgGaTe_2$-II läßt sich nicht auf die einfachen Bautypen der Tab. 66,67 zurückführen. Sie ähnelt vielmehr der der kürzlich aufgefundenen Verbindungen MAg_4J_5 (M = K,Rb,Cs)[74], die für $RbAg_4J_5$ aufgeklärt wurde[74,25] (Tab. 69). Diese Verbindungen zeichnen sich ebenfalls durch eine hohe Kationenleitfähigkeit aus. Trotz der unterschiedlichen Raumgruppe ist die Anordnung des β-Mn-ähnlichen Anionengitters in beiden Verbindungen analog. Sie unterscheidet sich nur dadurch, daß die Anionen im $RbAg_4J_5$ (Raumgruppe O^7) auf vierzähligen Schraubenachsen liegen, während diese Symmetrie beim $AgGaTe_2$-II (Raumgruppe T^4) nicht streng erfüllt sein muß. Es muß dahingestellt bleiben, ob die von GELLER[25] und BRADLEY[74] für $RbAg_4J_5$ beobachtete Interferenzbedingung - hOO nur für h = 4n - nicht eine Pseudoauslöschung ist, und daher eine Beschreibung in der Raumgruppe T^4 vorteilhafter wäre.

Überraschend ist der Befund, daß in den Phasen mit β-Mn-ähnlichem Anionengitter Silber nicht durch Kupfer ersetzt werden kann, was in den kubisch-raumzentrierten und kubisch-flächenzentrierten Phasen ohne weiteres möglich ist. Hochdruckversuche an Verbindungen im System $Ag_{1-x}Cu_xGaTe_2$ ($x > 0,1$) lieferten Präparate, deren komplizierte Pulverdiagramme bisher nicht gedeutet werden konnten. Eine Umwandlung in $AgGaTe_2$-II analoge Phasen erfolgte jedoch nicht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungen von OWENS, der fand, daß im Ag_4RbJ_5 maximal 3 % Kupfer eingebaut werden können.

Bei Drucken über 25 kbar zersetzten sich auch die Modifikationen $AgGaTe_2$-II und $AgAlTe_2$-II. Dabei entstehen Defektphasen mit

Tab. 69 Vergleich der Strukturen von Ag_4RbJ_5 und von $AgGaTe_2$-II

	Ag_4RbJ_5 [25]	$AgGaTe_2$-II
Kristallsystem:	kubisch	kubisch
Achsen:	a = 11,24 Å	a = $10,18_5$ Å
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle:	4	10
Raumgruppe:	$P4_132 - O^7$	$P2_13 - T^4$
Punktlagen:		
J/Te	8 J in 8c x = 0,0306	8 Te in 2 x 4a x_1 = 0,050 x_2 = 0,700
	12 J in 12d x = 0,178	12Te in 12b x = $\frac{3}{8}$ y = 0,200 z = 0,450
Rb/Ag	4 Rb in 4a	4 Ag in 4a x = 0,375
Ag/Ag,Ga	9,38 Ag in 24e x = 0,530 y = 0,271 z = 0,798	10 Ga in 12b x = 0,631 y = 0,790 z = 0,474
	5,50 Ag in 24e x = 0,996 y = 0,851 z = 0,215	1,5 Ag in 12b x = 0,704 y = 0,373 z = 0,773
	0,88 Ag in 8c x = 0,174	1,5 Ag in 12b x = 0,622 y = 0,546 z = 0,523
	0,1 Ag in 4b	1,5 Ag in 12b x = 0,206 y = 0,544 z = 0,375
		1,5 Ag in 12b x = 0,625 y = 0,471 z = 0,721

$AgGaTe_2$-II-Struktur, deren Oktaederlücken nicht mehr besetzt sind und deren Tetraederlücken mit Silber noch stärker unterbesetzt sind als in der "stöchiometrischen" Hochdruckphase. Daneben bilden sich wie bei der Druckzersetzung von $AgInTe_2$-II die dichten Hochdruck-Modifikationen Ag_2Te-II oder Ag_2Te-III. Auch für diese Zersetzung berechnet sich eine Volumenzunahme von 1,5 %, wenn man die bei Normaldruck gemessenen Gitterkonstanten zugrunde legt. Wie bei der Druckzersetzung von $AgInTe_2$ müssen aber unter Druck andere Volumenverhältnisse vorgelegen haben.

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die Hochdruckreaktionen einer Gruppe strukturgleicher oder -analoger Verbindungen sehr unterschiedlich sein können. Homologiebetrachtungen sind zur Vorhersage und Deutung dieser Reaktionen nur von begrenztem Wert. Darüberhinaus ergeben sich zwei weitere Aspekte, die bisher in der Hochdruckchemie kaum beachtet werden:

1) Die gezielte Ausnutzung kinetischer Hemmungen bei Druckumwandlung und Rückreaktion ermöglicht es, von vielen Verbindungen eine oder mehrere metastabile Phasen darzustellen. Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften bei gegebener Stöchiometrie können dadurch eine breitere Basis bekommen.

2) Durch Druckreaktionen können stark fehlgeordnete Phasen mit ungewöhnlicher Reaktivität bei Normaldruck erhalten werden.

Die Übertragung beider Prinzipien auf andere Verbindungsklassen könnte neue Wege der präparativen Festkörperchemie eröffnen.

5. Anhang

A. Präparative und experimentelle Verfahren

A.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

In der Mehrzahl der Fälle lagen die Schmelzpunkte der ternären Verbindungen ABX_2 im Temperaturbereich bis 1000° C. Die Darstellungsvorschrift von H.HAHN und Mitarb.[6] konnte deshalb geringfügig dahingehend modifiziert werden, daß nicht die binären Komponenten AX und B_2X_3, sondern die Elemente zur Umsetzung gebracht wurden. Dazu wurden die Elemente im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis direkt in ein einseitig abgeschmolzenes Quarzglasrohr eingewogen. Dieses wurde mit Argon gefüllt und am Knallgasgebläse ca. 5 - 10 cm über dem Reaktionsgut verengt. Darauf wurde evakuiert und an der verengten Stelle abgeschmolzen. Lagen die Schmelzpunkte nicht im experimentell zugänglichen Bereich, wurde nach der von H.HAHN[6] beschriebenen Methode verfahren. Die binären Komponenten AX und BX wurden in stöchiometrischer Einwaage feinst miteinander verrieben, unter Vakuum zu einer Pastille gepreßt und nach dem oben beschriebenen Verfahren in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Abweichungen von diesen Verfahren sind bei den einzelnen Verbindungen vermerkt.

A.2. Technik und Präparation der Versuche

Eine im Prinzip sehr einfache Anordnung zur Erzeugung hoher Drucke ist die von P.W.Bridgman entwickelte Zwei-Stempel-Apparatur (Abb. 19).

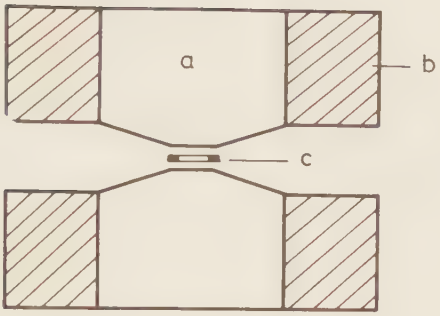


Abbildung 19 Zwei-Stempel-Apparatur

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem dünnen Metall- oder Pyrophyllitring (c) zwischen den plangeschliffenen Stirnflächen zweier konischer Hochdruckstempel (a). Die Festigkeit dieser Druckstempel kann durch das Aufschrumpfen von Stahlmänteln (b) verbessert werden. Wegen der einfachen Handhabung und der Möglichkeit, extrem hohe Drucke zu erreichen, wird diese Anordnung auch "Simple Squeezer" genannt.

A.2.1. Apparativer Aufbau

Die eigenen Untersuchungen wurden mit einer Dreisäulen-Zweistempel-Apparatur der Fa. Tem-Pres (State College, Pennsylvania, USA,) durchgeführt (Abb. 20). Da die Hochdruckumwandlungen bei Zimmertemperatur kinetisch gehemmt sind, mußte bei höheren Temperaturen gearbeitet werden. Die Proben wurden zusammen mit den Druckstempeln durch einen von außen eng anliegenden Ofen (a) (Abb. 20) geheizt. Während der Druckbehandlung konnten die Druckstempel oszillierend gegeneinander verdreht ("geschert") werden.

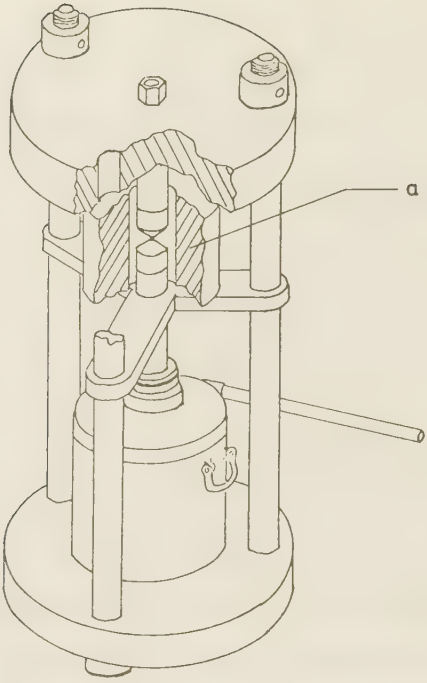


Abbildung 20 Verwendete Druckapparatur

Hierzu wurde der massive Tragzylinder (b) (Abb. 21), der die Preßkraft auf den unteren Druckstempel überträgt, über einen Hebelarm (c) mit Hilfe einer an einem stark untersetzten Servomotor exzentrisch angebrachten Nut (d) hin und her bewegt. Zum Vermeiden größerer Reibungskräfte wurde der Tragzylinder auf einer Tragplatte (e), in die er 3 mm tief eingelassen ist, auf einer 0,3 mm starken PTFE-Folie als Schmiermittel gelagert. Beim Verdrehen der Druckstempel wirken starke Scherkräfte auf die Probe ein. Diese erhöhen erfahrungsgemäß stark die Geschwindigkeit der Druckreaktion, beeinflussen dagegen nicht die Umwandlungsdrucke[75].

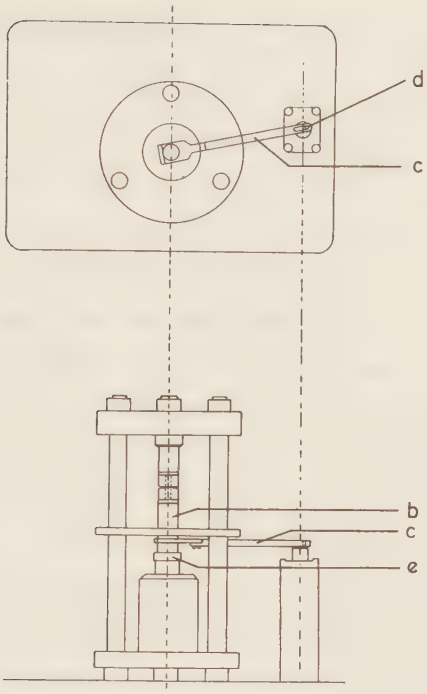


Abbildung 21 Seiten- und Aufriß der Druckapparatur mit Scherzusatz

Nach Beendigung der Druckreaktion bei den gewählten p,T-Bedingungen wurden die Proben möglichst rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckt und dann erst vom Druck entlastet.

A.2.1.1. Hochdruckstempel

Die apparativen Grenzen einer Zwei-Stempel-Apparatur werden im allgemeinen nicht durch die Kapazität der hydraulischen Presse sondern durch die mechanischen Eigenschaften der Hochdruckstempel bestimmt. Die folgenden Formen (Abb. 22) und Materialien haben sich besonders bewährt:

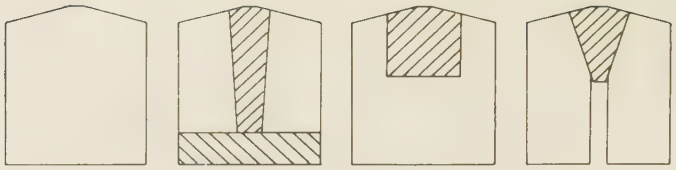


Abbildung 22 Hochdruckstempel (koaxialer Schnitt)

a) Ganzstahlstempel aus hochwarmfestem Werkzeugstahl (RC-65) wurden bei Drucken bis 30 kbar routinemäßig verwendet. Ihre Festigkeit nimmt bei hohen Temperaturen allerdings stark ab. Bei 20° C können sie bis 55 kbar, bei 450° C bis 50 kbar und bei 600° C bis ca. 35 kbar verwendet werden, ohne daß plastische Deformation oder Bruch eintritt.

b) Hartmetallstempel mit aufgeschrumpftem Stahlmantel und Hartmetall-Tragplatte

c) Hartmetallstempel (Widia GT/5, Krupp) mit aufgeschrumpftem Mantel aus hochwarmfestem Stahl (RGT 15, Röchling)

Die Anordnungen b) und c) haben sich bei Drucken bis 100 kbar und Temperaturen bis 600° C bewährt, sind aber wegen der großen Hartmetallteile zu teuer, um routinemäßig verwendet zu werden.

d) Hartmetallstempel (GL5, GL10, Fa. Leucodur) auf 0,2 mm Ag-Folie in einem Mantel aus hochwarmfestem Stahl (RGT 15, Röchling) gelagert. Da nach dem Bruch des kleinen Hartmetallkerns die teuren Stahlmäntel wiederverwendet werden können, ist diese Anordnung bei Drucken bis 100 kbar und Temperaturen bis 600° C auch unter Scheren bestens bewährt. Sie wurde für den Großteil der Versuche über 50 kbar herange-

A.2.1.2. Ringmaterialien

Prinzipiell ist es nicht nötig, die Probensubstanz, wie in Abb. 19 gezeigt wird, in einem Haltering zwischen die Hochdruckstempel zu bringen. Da aber bei hohen Drucken, vor allem unter Scheren, ein großer Teil des zwischen den Stempeln befindlichen Materials herausgepreßt wird, ist es in den meisten Fällen günstiger, einen Haltering zu benützen. Das Material der Halteringe soll dabei zwei Eigenschaften besitzen:

1) Es soll sich unter Druck - wie auch die Probensubstanz - im Idealfall wie eine "Flüssigkeit" plastisch verformen, um eine gleichmäßige Druckverteilung zu gewährleisten.

2) Es soll möglichst große Reißfestigkeit und hohe Reibung gegenüber den Stempelflächen besitzen, damit ein "Herausfließen" von Probensubstanz vermieden wird.

Da sich diese Eigenschaften weitgehend widersprechen, sind nur wenige Kompromißlösungen anwendbar:

1) Im Druckbereich von 2 bis 10 kbar Ringe aus Cu-Blech (plastische Druckdeformation von Cu ab 2 kbar); (Abb. 23b);

2) im Druckbereich ab 10 kbar Ringe aus Nickel (plastische Druckdeformation ab 7 kbar) und ein Automatenstahl (plastische Druckdeformation ab ca. 10 kbar); (Abb. 23b);

3) wenn unter Druck Reaktionen der Metallringe mit der Probensubstanz stattfanden, wurden im gesamten Druckbereich Halteringe aus entwässertem Pyrophyllit verwendet.

Pyrophyllit ist ein wasserhaltiges Aluminiumsilicat, das wegen seiner hervorragenden mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften in der Hochdrucktechnik viel verwendet wird. In diesen Fällen wurde die Probensubstanz außerdem noch mit Scheibchen aus 0,02 mm starker Pt-Folie gegen die Stempelflächen abgedeckt (Abb. 23a).

4) Für Leitfähigkeitsmessungen wurden Scheibchen aus Asbestpapier mit 0,5 mm Stärke schräg durchbohrt (Abb. 23c). Vorversuche hatten gezeigt[9], daß der Eigenwiderstand von Asbest bis zu sehr hohen Drucken im Mega-Ohm-Bereich liegt.

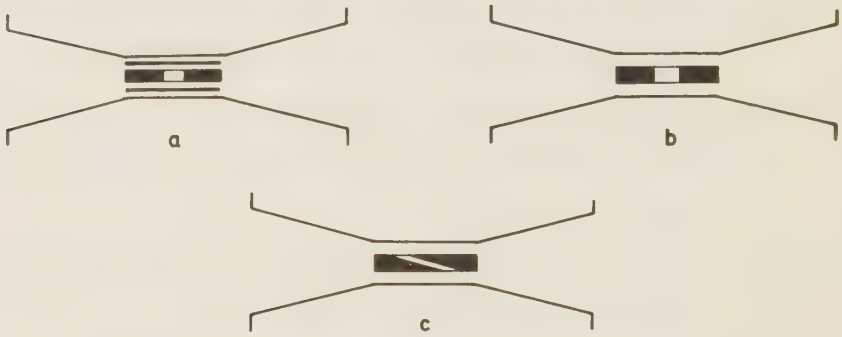


Abbildung 23 Anordnung der Proben zwischen den Hochdruckstempeln

a) für feuchtigkeitsempfindliche ternäre Chalkogenide
b) für Standard-Druckversuch
c) für Leitfähigkeitsmessungen

Der Außendurchmesser der Halteringe wurde entsprechend den verwendeten Stempeldurchmessern gewählt.

A.2.2. Druckmessung

Die exakte Messung der an der Probe wirksamen Absolutdrucke ist ein bis heute nicht befriedigend gelöstes Problem. Selbst mit großem technischen Aufwand bleibt im Druckbereich über 10 kbar ein Unsicherheitsfaktor von ca. 1 - 2 kbar. Bei den eigenen Versuchen konnte der im hydraulischen System wirksame Öldruck auf einem Präzisionsmanometer auf 20 psi genau abgelesen werden. Aus dem Durchmesser des großen Hubzylinders der Presse und dem hydraulischen Öldruck läßt sich nach $k = p \cdot F$ die auf die Hochdruckstempel wirksame Kraft berechnen. Mit dieser Kraft und der Stirnfläche der Hochdruckstempel kann man einen auf die Probensubstanz wirksamen Nominaldruck berechnen. Dabei wird vorausgesetzt, daß bei der Druckübertragung keine Reibungsverluste auftreten, daß Proben- und Ringmaterial annähernd gleiche Plastizität haben und sich annähernd hydrostatisch verhalten. Da vor allem die beiden letztgenannten Punkte von einer Idealvorstellung ausgehen, können die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Druckgrößen nur als in sich konsistente Werte betrachtet werden, die von den realen Drucken um einen apparativen Faktor abweichen.

Die berechneten Nominaldrucke können durch mehrere apparative und verfahrensbedingte Fehler verfälscht werden:

1) Schwankungen des hydraulischen Drucks

   Sie werden durch Ausdehnen oder Schrumpfen der beim Heiz- und Abschreckvorgang thermisch stark beanspruchten Pressenteile hervorgerufen.

Größere Schwankungen können mit Hilfe eines kontaktgesteuerten Druckkonstanzreglers vermieden werden. Der eingestellte Sollwert wird jedoch mit einem Fehler von ± 100 psi gehalten. Bei Verwendung von Druckstempeln mit kleinen Stirnflächen treten auf der Probe dadurch immer noch erhebliche Abweichungen vom Nominaldruck auf: bei 4 mm Durchmesser der Stempelfläche ± 8kbar. Durch Handregelung, die eine Druckkonstanz von ± 20 psi erlaubt, läßt sich dieser Fehler drastisch verkleinern. Bei 4 mm Durchmesser der Stempelfläche beträgt er noch ca. ± 1,6 kbar, bei 5 mm Durchmesser nicht mehr als ± 1 kbar.

2) Änderungen der auf die Probe wirksamen Stempeldruckflächen

Veränderungen der Stempel-Stirnflächen durch elastische Deformation wirken sich bei Verwendung einheitlichen Stempelmaterials hauptsächlich auf die Abweichung der Nominaldrucke von den Absolutdrucken aus. Von großer Wichtigkeit für Abweichungen innerhalb einer Nominaldruckskala ist dagegen die Stellung der Stempelflächen zueinander. Das in Abb. 24 wiedergegebene Werkzeug erlaubt eine sehr genaue Justierung der Stempelflächen. Dennoch können sich die Stempel, wenn sie nicht genau koaxial zu den Tragzylindern angeordnet sind, beim Scheren leicht gegeneinander verschieben. Eine genaue Druckberechnung ist dann nicht mehr möglich. Da sich die Stempelflächen dabei meist auch verkanten, ist die Druckverteilung auf der Probe nicht mehr homogen. Eine starke Verschiebung der Stempelflächen gegeneinander führt fast immer zu plastischer Deformation oder Bruch.

3) Der Fehler des Manometers in der Druckanzeige beträgt laut Angabe der Herstellerfirma 0,3 % und ist damit gegenüber den obengenannten Fehlerquellen vernachlässigbar klein.

4) Reibung bei der Druckübertragung

Nach PISTORIUS et al.[76] treten bei einem hydrostatischen Druck von max. 690 bar bei Messungen an Zylindersystemen Reibungskräfte auf, die die Druckwerte um max. 1 bar verfälschen. Damit kann auch die Reibung, die bei der Übertragung des hydraulischen Drucks auf den großen Hubzylinder der Presse auftritt, vernachlässigt werden.

Aus den bisher aufgeführten Fehlerquellen geht hervor, daß selbst bei großer Sorgfalt ein Fehler von 2 - 3 kbar kaum zu vermeiden ist.

A.2.3. Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe von Thermoelementen, die seitlich an den Außenrand des Probenrings herangeführt wurden. Die Meßstellen wurden dabei in direkten Kontakt zu Hochdruckstempeln und Probenring gebracht. Da unterhalb und oberhalb der Probe ein 15 cm langes Stück der Tragzylinder durch den Ofen aufgeheizt wird, und durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Stahls Temperaturunterschiede rasch ausgeglichen werden, kann der Temperaturgradient vom Außenrand des Probenrings bis ins Innere der Probe nicht sehr groß sein. Messungen mit koaxial in die Stempel eingebauten Thermoelementen haben bewiesen, daß der Fehler bei einer solchen Anordnung

bis 600° C maximal ± 10° C beträgt. Die Temperatur wurde über einen Regler mit ± 5° C konstant gehalten.

A.2.4. Widerstandsmessungen

In der Annahme, daß Strukturumwandlungen der untersuchten Verbindungen mit Leitfähigkeitsänderungen verbunden sind, wurde der Widerstand in Abhängigkeit von Druck und Temperatur direkt über die Stempel gemessen. Hierzu wurden die Stempel mit 0,3 mm starker Teflonfolie gegenüber den massiven Tragzylindern isoliert und über 0,5 mm starke Kupferblechscheiben, die zwischen Teflonscheibe und Stempel angebracht waren, an eine Wheatstone- oder Thomsonschaltung angeschlossen. Die Probe wurde von einem isolierenden Asbestscheibchen gehalten (Abb. 23c). Auf diese Weise konnten Widerstände von ca. 2 Mega-Ohm bis zum Kurzschlußwiderstand des Systems von 0,03 Ω (bei Hartmetallstempeln von 6 mm Stirnflächendurchmesser) mit einem gegenüber der Druckgenauigkeit zu vernachlässigenden Fehler gemessen werden. Die Umwandlungen der untersuchten Verbindungen laufen aufgrund kinetischer Hemmungen ohne Scheren häufig erst bei sehr hohen Temperaturen ab (500 - 600° C). Bei diesen Temperaturen war eine einwandfreie Isolation der oben geschilderten Meßanordnung nicht mehr möglich. Aus diesem Grunde wurde in den Fällen, in denen ein ungewöhnliches Leitfähigkeitsverhalten der Hochdruckphasen zu erwarten war (Kap. 3.7.3.3.), eine vorher bei hohen Temperaturen unter Scheren dargestellte Probe in der beschriebenen Meßanordnung bei tieferen Temperaturen untersucht. Dabei mußten in einigen Fällen besondere Elektrodenmaterialien an der Kontaktfläche zwischen Probensubstanz und Stempel verwendet werden.

A.2.5. Probenpräparation

Die in einer Achatreibschale feinst zerriebenen Substanzen wurden in den Haltering gefüllt und mit Hilfe eines Spatels leicht kompaktiert, so daß das Probenmaterial mit dem Ring eine Scheibe ohne Inhomogenitäten ergab. Als problematisch erwies sich dagegen die Präparation der an feuchter Luft zersetzlichen ternären Aluminiumchalkogenide, da durch die langwierigen Justierungsarbeiten mit den Hochdruckstempeln in der Presse ein längerer Kontakt mit feuchter Laborluft nicht zu vermeiden war. Abhilfe brachte hier das in Abb. 24 dargestellte Justierwerkzeug, das es auch erlaubt, die gegeneinander justierten Stempel mit einer Vorspannung gegen die Probe zu halten. Dadurch kann die zwischen den Stempeln befindliche Substanz weitgehend gegen äußere Einflüsse konserviert werden.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: Die feuchtigkeitsempfindliche Verbindung wurde in einer Glovebox, die mit trockenem Stickstoff gefüllt war, in einem Mikropreßwerkzeug zu einer Tablette vorgepreßt, die in ihren Ausmaßen den Dimensionen des Halterings angepaßt war. Haltering und Probensubstanz wurden auf einem der Hochdruckstempel vorjustiert und vorsichtig in das in Abb. 24 beschriebene Justierwerkzeug gestellt. Mit Hilfe der unteren beweglichen Backe (a) wurde dieser Stempel durch Rändelschrauben (b) fixiert. Der zweite Druckstempel wurde an der oberen Stempelhalterung (c) mit der Klemmschraube (d) befestigt und langsam gegen den unteren Druckstempel geschraubt. Durch die

Sichtlöcher konnte der zentrische Sitz der Probe noch einmal kontrolliert und korrigiert werden. Schließlich wurde die obere bewegliche Backe (a) mit Hilfe der Rändelschrauben so weit angezogen, daß der obere Stempel nur noch schwer zu bewegen war. Mit Hilfe der Schraubzwinge (e) wurde der obere Stempel nun fest gegen die Probe und den Haltering gepreßt und diese Stellung mit den Rändelschrauben (b) endgültig fixiert. Nach Lösen der Schraubzwinge kann der Justiereinsatz aus den Paßstiften gezogen werden. Die komplette Zwei-Stempel-Druckapparatur kann auf diese Weise ohne Gefahr der Dejustierung gehandhabt werden.

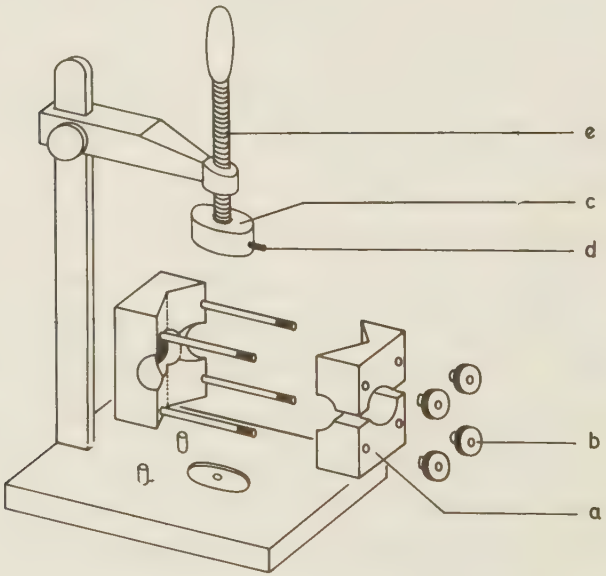


Abbildung 24 Werkzeug zur Justierung der Hochdruckstempel

Nach dem Einbringen und Justieren der Stempel in die hydraulische Presse und dem Anlegen eines geringen Drucks können die Justierbacken durch Lösen der Rändelschrauben abgenommen werden. Dann erst wird der volle Reaktionsdruck angelegt. Nach dem Abschrecken werden vor dem Druckablassen wiederum die Justierbacken angelegt und fixiert. So kann auch beim Rücktransport in die Glovebox der Zutritt feuchter Luft vermieden werden. In der Glovebox wird das Probenmaterial aus dem Ring herauspräpariert, in einer Achatschale feinst zerrieben und in Markröhrchen gefüllt. Die Markröhrchen werden mit Kanadabalsam gegen den Zutritt feuchter Luft versiegelt und nach dem Herausnehmen aus der Glovebox rasch abgeschmolzen.

Auf diese Weise gelang auch die Untersuchung des sehr hydrolyseempfindlichen Al_2S_3 unter Druck, ohne daß störende Hydrolyseprodukte auftraten[77].

A.2.6. Arbeitsgang

Wenn im Text nicht anders vermerkt, wurde folgendermaßen verfahren:

1) Die hydraulische Presse wurde von Hand auf den gewünschten Öldruck gebracht.

2) Die automatische Druckregelung wurde eingeschaltet, um das Präparat auf dem gewünschten Druck zu halten.

3) Thermoelement und Ofen wurden angebracht und mit Asbest abgedichtet.

4) Der Sollwert der Temperatur wurde eingestellt und der Temperaturregler eingeschaltet.

5) Nach Erreichen der gewünschten Arbeitstemperatur wurde der Scherzusatz für 30 Minuten in Betrieb genommen.

6) Dann wurde 30 Minuten bei der Reaktionstemperatur getempert, um die Kristallisation der entstandenen Produkte zu begünstigen.

7) Anschließend wurde der Ofen entfernt, durch einen wassergekühlten, eng anliegenden Stahlmantel ersetzt und die Kegelzone der Stempel sofort durch einen Schlitz im Stahlmantel mit kaltem Wasser direkt abgeschreckt (von 600° C auf 60° C in ca. 30 sec.).

8) Nachdem die Stempel auf ZT abgekühlt waren, wurde der Druck langsam auf ND abgelassen und die Probe entnommen.

A.2.7. Dichtebestimmung

Die Dichten der erhaltenen Hochdruckphasen konnten nur in wenigen Fällen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Dafür gibt es folgende Gründe:

Die Dichten lagen in einem Bereich, der die übliche Methode der Dichtebestimmung bei sehr kleinen Substanzmengen - die Schwebemethode - ausschließt; sie mußten also nach der Verdrängungsmethode bestimmt werden. Da jedoch bei den Druckversuchen im allgemeinen nur 10 - 20 mg Substanz erhalten wurden und die pyknometrische Dichtebestimmung mit derartig geringen Substanzmengen sehr fehlerhaft ist, wurde die Dichte nur in den wenigen Fällen, wo ausreichende Substanzmengen zur Verfügung standen, experimentell bestimmt. Für die durchgeführten Dichtebestimmungen wurde ein 1 ml-Pyknometer und Toluol als Sperrflüssigkeit verwendet.

B. Röntgenographische und rechnerische Methoden

B.1. Beschaffenheit der untersuchten Proben und Aufnahmeverfahren

Die Züchtung von Einkristallen unter Druck ist mit großen Schwierigkeiten verbunden und gelingt selbst in Apparaturen, die hohe Druckkonstanz und sehr hohe Temperaturen zulassen, nur selten. In der Zwei-Stempel-Apparatur, die bei allen durchgeführten Versuchen verwendet wurde, wird das Wachstum von Einkristallen durch die starke mechanische Belastung, vor allem beim Scheren, noch weiter erschwert.
Die unter Druck erhaltenen Proben waren deshalb durchwegs mikrokristallin. Weder die polykristalline Beschaffenheit noch die geringen Mengen (10 - 20 mg) der erhaltenen Hochdruckphasen stören bei der röntgenographischen Untersuchung nach dem Debye-Scherrer-Verfahren. Es wurden die üblichen Pulverkammern mit Radius 57,40 mm (Fa. Philips) mit Ni-gefilterter CuK_α-Strahlung verwendet.

In einem Fall konnten durch Tempern bei Normaldruck auch Einkristalle einer schon unter Hochdruck beobachteten Modifikation des $TlInS_2$ erhalten werden. Diese Einkristalle wurden nach den üblichen Einkristall-Verfahren untersucht. Dazu wurden Weißenberg- und Precession-Aufnahmen mit CuK_α- und AgK_α-Strahlung (Pd-gefiltert) angefertigt.

B.2. Indizierung der Pulveraufnahmen und Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Pulveraufnahmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab auf $\pm$ 0,03 mm genau vermessen. Die Indizierung erfolgte zunächst

entweder mit Hilfe der von SCHWARZ und SUMMA herausgegebenen Nomogramme oder nach dem von G.GATTOW und H.PIOTTER angegebenen Verfahren, das auf einer zweidimensionalen Wiedergabe des reziproken Gitters beruht[78].

Die auf diese Weise grob erhaltenen Gitterkonstanten wurden mit einem in ALGOL 60 geschriebenen Indizier- und Verfeinerungsprogramm (E.ECKER und N.HOFFMANN, Mineralog. Institut der Universität Karlsruhe) verfeinert.
Die Gitterkonstanten aller kubischen Modifikationen wurden durch Extrapolation von a gegen 1/2 $(\frac{\cos^2\vartheta}{\sin\vartheta} + \frac{\cos^2\vartheta}{\vartheta})$ für $\vartheta = 90^\circ$ ermittelt. Hieraus erklären sich die zum Teil beträchtlichen Abweichungen der Werte $d_{ber.}$ und $d_{beob.}$ bei kleinen ϑ-Winkeln.

B.3. Bestimmung der relativen Reflexintensitäten

Zur Abschätzung der Reflexintensitäten wurden 3 oder 4 verschieden stark belichtete Aufnahmen angefertigt und mit einem Strichgraukeil abgeschätzt. Anhand von Reflexen mit mittlerer Intensität wurden diese Aufnahmen aneinander angeglichen und die erhaltenen Werte gemittelt. Auf diese Weise wurden nur relative Intensitäten mit willkürlich gewähltem Standard erhalten. Die Angleichung an die absoluten Intensitäten erfolgte über einen Faktor K, der aus den beobachteten und berechneten Intensitäten nach der Formel $K = \frac{\Sigma IBER}{\Sigma IOBS}$ ermittelt wurde.

B.4. Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte

In den Fällen, in denen die Dichte der gefundenen Hochdruck-

phasen mit ausreichender Genauigkeit experimentell bestimmt werden konnte, wurde die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle nach der Formel

$$Z = \frac{V_E \cdot N_L \cdot \varrho_{exp.}}{MG}$$

berechnet.

V_E = Volumen der Elementarzelle

N_L = Lohschmidtsche Zahl

$\varrho_{exp.}$ = experimentelle Dichte

MG = Molekulargewicht.

Die röntgenographische Dichte errechnet sich entsprechend zu

$$\varrho_{röntg.} = \frac{Z \cdot MG}{V_E \cdot N_L}.$$

B.5. Strukturbestimmungen

Wie schon mehrfach erwähnt, wurden nur von $TlInS_2$-III Einkristalle erhalten. In diesem Fall konnte die Zahl der möglichen Raumgruppen durch Bestimmung der Laue-Symmetrie und der Interferenzbedingungen eingeschränkt werden. Die ungefähren Atomparameter wurden aus einer zweidimensionalen Pattersonsynthese hergeleitet und mit Hilfe von zweidimensionalen Fourierprojektionen verfeinert. Zur abschließenden Verfeinerung wurden die Atomparameter in Schritten von 0,001 variiert, bis die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturamplituden am besten war. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt (trial and error-Zyklen).
Die Strukturen der übrigen neuaufgefundenen Hochdruckphasen

mußten aus den Intensitäten der Debye-Scherrer-Diagramme nach dem trial and error-Verfahren bestimmt werden. Dazu wurde zunächst anhand von Modellbetrachtungen eine Reihe von wahrscheinlichen Strukturmodellen erstellt, die dann durch Intensitätsrechnungen überprüft wurden. In vielen Fällen konnte damit schon eine endgültige Entscheidung zugunsten eines der vorgeschlagenen Modelle getroffen werden. Daraufhin wurden die Atomparameter zunächst in Schritten von 0,005 Elementarzelleinheiten grob, dann in Schritten von 0,001 endgültig verfeinert, bis die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten am größten war.

B.6. Intensitätsberechnung

Beim Debye-Scherrer-Verfahren berechnet sich die Intensität eines Reflexes hkl nach der Gleichung

$$I = K \cdot PLG \cdot H \cdot F^2 \cdot A(\vartheta) \cdot \beta$$

K = Proportionalitätsfaktor

P = Polarisationsfaktor
L = Lorenzfaktor
G = Geometrischer Faktor
H = Flächenhäufigkeitsfaktor
F = Strukturfaktor
$A(\vartheta)$ = Absorptionsfaktor
β = Temperaturfaktor.

Polarisations-, Lorenz- und Geometrischer Faktor sind winkelabhängige Korrekturgrößen. Beim Debye-Scherrer-Verfahren werden diese drei Faktoren zu dem Ausdruck

$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta}$ zusammengefaßt.

Die Berechnung des Strukturfaktors F erfolgt über Summation trigonometrischer Reihen nach der Formel

$$F = \sqrt{(f_1 \cdot A_1 + f_2 \cdot A_2 \ldots + f_n \cdot A_n) + (f_1 \cdot B_1 + f_2 \cdot B_2 \ldots + f_n \cdot B_n)},$$

wobei für A und B gilt:

$A = \cos 2\pi i \cdot (hx+ky+lz)$

$B = \sin 2\pi i \cdot (hx+ky+lz)$

x,y,z = Atomkoordinaten

h,k,l = Millersche Indizes

f, der Atomformfaktor des jeweiligen Atoms, ist in den Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von K. SAGEL in Abhängigkeit von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ tabelliert (λ = Wellenlänge der Rö-Strahlg.)

Der Flächenhäufigkeitsfaktor H berücksichtigt die Tatsache, daß bei Pulveraufnahmen gleichwertige Netzebenen (z.B. 100, $\bar{1}00$ usw.), die unter demselben Glanzwinkel zur Reflexion kommen, in einem einzigen Reflex zusammenfallen, und daß die Intensität des Debye-Scherrer-Rings sich aus den Summen der Intensitäten dieser zusammenfallenden Reflexe ergibt. Der Flächenhäufigkeitsfaktor hängt von der Kristallklasse ab. In den International Tables for X-Ray Crystallography sind die Flächenhäufigkeitsfaktoren der verschiedenen Reflexe hkl für die 32 Kristallklassen zusammengestellt. Bei hemiedrischer Struktur können die koinzidierenden Reflexe unterschiedliche Strukturfaktoren F haben. In diesen Fällen wurden die Intensitäten der betreffenden Reflexe getrennt berechnet, aufsummiert und dann erst mit der beobachteten Intensität verglichen. In den Fällen, in denen unterschiedliche Reflexe auf dem Pulverdiagramm so nahe benachbart lagen, daß eine Auflösung nicht mehr möglich war, wurde ebenfalls so verfahren.

Die Berechnung der Intensitäten und der Vergleich mit den beobachteten Intensitäten erfolgte mit Hilfe von ALGOL-

Standardprogrammen an der Telefunken-TR-4- sowie an der TR-440-Rechenanlage des Leibnitz-Rechenzentrums München.

Als Maß für die Genauigkeit der Strukturbestimmung wurde der R-Wert oder Zuverlässigkeitsindex definiert mit

$$R = \frac{\Sigma |I_{beob.} - I_{ber.}|}{\Sigma I_{beob.}}$$

B.7. Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Wärmeschwingung

Beim Durchtritt durch die Materie wird die Röntgenstrahlung teilweise absorbiert. Der Grad der Absorption ist abhängig vom Beugungswinkel, von der Masse der Gitterbausteine, aus denen sich die untersuchte Verbindung zusammensetzt und von der Geometrie der Probe. Da die untersuchten Substanzen durchwegs sehr schwere Atome enthielten, konnten die Absorptionseinflüsse nicht vernachlässigt werden: Die beobachteten Intensitäten wurden nach der Gleichung

$I_{beob.} = I_{theoret.} \cdot A(\vartheta)$ korrigiert.

Für zylindrische Proben sind die Werte von A in Abhängigkeit vom Brechungswinkel, vom Probenredius und vom sog. Massenschwächungskoeffizienten μ bei K.SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, tabelliert. Der Massenschwächungskoeffizient kann bei Pulverpräparaten nicht berechnet werden, da die "Schüttdichte" des Kristallpulvers in der Glaskapillare nicht bekannt ist und von Präparat zu Präparat stark schwanken kann. Die Werte $\mu \cdot r$ wurden deshalb nach dem trial and error-Verfahren empirisch bestimmt.

In einigen Fällen mußte auch der Einfluß der Wärmeschwingung der Atome auf die Reflexintensitäten berücksichtigt werden.

Vereinfachend wurde hier die Korrektur für einen kubischen, aus einer Atomsorte bestehenden Kristall herangezogen.

Durch die Wärmeschwingung wird die theoretische Intensität eines Reflexes um den Faktor $e^{-B(\frac{\sin \vartheta}{\lambda})^2}$ geschwächt. Die Werte der Funktion $e^{-B(\frac{\sin \vartheta}{\lambda})^2}$ sind in Abhängigkeit vom Temperaturkoeffizienten B und der Größe $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ in den Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von K.SAGEL tabelliert. Die Größe von B wurde in trial and error-Zyklen empirisch bestimmt.

C. Tabellen

C.1. Pulverdiagramm des $AgAlS_2$-II (40 kbar, 600° C, ohne Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
6,7396	001	6,8415	40*
3,3984	002	3,4208	30*
3,0178	100	3,0313	60
2,7588	101	2,7715	95
2,2670	003	2,2805	80
	102	2,2687	
1,8200	103	1,8224	65
1,7493	110	1,7501	45
1,7076	004	1,7104	15
1,5552	112	1,5581	15
1,5154	200	1,5157	10
1,4873	104	1,4896	9
1,4832	201	1,4800	20
1,3873	113	1,3884	37,5
	202	1,3857	
1,3699	005	1,3683	10*
1,2628	203	1,2623	32,5
1,2469	105	1,2471	22,5
1,2243	114	1,2232	20
1,1407	210	1,1457	7,5*
	006	1,1403	
1,1315	204	1,1344	18
	211	1,1300	
1,0880	212	1,0864	18**
1,0786	115	1,0780	14**
1,0681	106	1,0672	25**
1,0238	213	1,0261	20**

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die hexagonalen Achsen a = 3,50 Å und c = 6,84 Å erhalten.

* = Textur

** = breiter Reflex

C.2. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $AgAlS_2$-II

Absorptionskorrektur $\mu \cdot r = 2,5$

Die beobachteten Intensitäten wurden linear an die berechneten angeglichen.

K	L	IOBS	ISUM	DELTA
0	1	181.77	179.79	1.98
	2	96.77	85.97	11.80
1		321.45	304.74	16.71
1	1	496.79	494.77	2.01
1	-1			
1	2	379.90	375.08	4.81
1	-2			
0	3			
1	3	253.00	229.40	23.61
1	-3			
1	0	175.34	178.40	-3.07
0	4	19.87	20.79	-0.92
1	1	14.61	32.05	-17.44
1	-1			
1	2	58.45	57.32	1.13
1	-2			
2	0	35.07	34.65	0.42
1	4	29.22	27.48	1.74
	-4			

*

2		1	53.45	[illegible]	-10.87
2	[illegible]	-1			
1	1	3	116.49	12[illegible]	-7.19
1	1	-3			
[illegible]	[illegible]	2			
[illegible]	[illegible]	-2			
		5	9.45	9.29	[illegible]
[illegible]	[illegible]	3	73.[illegible]	61.58	11.47
[illegible]	[illegible]	-3			
1		5	64.29	49.75	14.54
1	[illegible]	-5			
1	1	4	46.76	41.73	5.[illegible]2
1	1	-4			
2	1	[illegible]	17.53	35.04	-18.50
2	-3	[illegible]			
	[illegible]	6			
2	[illegible]	4	43.[illegible]3	74.81	-30.97
2	[illegible]	-4			
2	1	1			
2	1	-1			
2	-3	1			
2	-3	-1			
2	1	2	48.[illegible]3	64.17	-20.33
2	1	-2			
2	-3	2			
2	-3	-2			

RAFAT . [illegible]3

C.3. Pulverdiagramm von $CuAl_5S_8$

(nach Zersetzung von $CuAlS_2$ bei 80 kbar, 600° C, ohne Scheren, Interferenzen von Djurleite und koinzidierende Reflexe wurden nicht berücksichtigt.)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
3,5036	220	3,5179	25
2,9848	331	3,0000	45
2,8769	222	2,8723	30**
2,4820	400	2,4875	50
2,0280	422	2,0310	15
1,9144	333 551	1,9149	30
1,7580	440	1,7589	100
1,5754	620	1,5732	12,5
1,5190	533	1,5174	4
1,4994	622	1,5000	10
1,4369	444	1,4362	15
1,2950	731 553	1,2954	12,5
1,1801	822 660	1,1726	5**

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 9,95 Å erhalten.

** = breiter Reflex

C.4. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $CuAl_5S_8$ (Spinell-Struktur)

Die beobachteten Intensitäten wurden nicht korrigiert, sie wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
2	2	0	776,18	925,96	-149,08
3	1	1	1396,39	1757,40	-359,02
2	2	2	932,26	1302,84	-370,58
4	0	0	1553,76	1419,66	134,10
4	2	2	466,13	379,50	86,63
3 5	3 1	3 1	932,26	885,74	46,51
4	4	0	3107,52	2877,72	229,80
0 2	2 6	2 0	388,44	152,22	236,22
5	3	3	124,30	226,65	-102,34
6	2	2	310,75	292,19	18,56
4	4	4	466,13	312,74	153,39
7 1 5	3 3 5	1 7 3	388,44	312,63	75,81

KAERT 0,1-1

C.5. Pulverdiagramm von $CuAl_5Se_8$

(nach Zersetzung von $CuAlSe_2$ bei 60 kbar, 600° C, ohne Scheren, Interferenzen von HT-"Cu_2Se" und koinzidierende Reflexe wurden nicht berücksichtigt.)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
3,7239	220	3,7229	20
3,1784	311	3,1749	17,5
3,0407	222	3,0398	180
2,6371	400	2,6325	125
2,4197	331	2,4158	15
2,1515	422	2,1494	5
2,0260	333 511	2,0265	110
1,8650	440	1,8615	150
1,5913	622	1,5875	40
1,5224	444	1,5199	22,5
1,4762	551 711	1,4745	10
1,3721	553 731	1,3709	10
1,2122	555 662	1,2159	15

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 10,53 Å erhalten.

C.6. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $CuAl_5Se_8$ (Spinell-Struktur)

Die beobachteten Intensitäten wurden nicht korrigiert, sie wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
2	2	0	1522.24	1663.64	-141.40
3	1	1	1331.96	1124.82	207.13
2	2	2	13700.12	14003.64	-303.52
4	0	0	9513.97	10068.74	-554.77
3	3	1	1141.68	1946.40	-804.72
4	2	2	380.56	273.85	106.71
3	3	3	8372.30	5156.89	3215.41
5	1	1			
4	4	0	11416.77	10307.39	1109.37
6	2	2	3044.47	3777.79	-733.32
4	4	4	1712.52	1755.95	-43.43
5	5	1	761.12	1729.54	-968.42
7	1	1			
5	5	3	761.12	1189.89	-428.77
7	3	1			
1	3	7			
6	6	0	1141.68	1801.94	-660.27
6	4	2			

C.7. Pulverdiagramm von $TlInS_2$-II (30 kbar, 400°C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
3,6941	006	3,7061	25*
3,2784	101	3,2812	5
3,1656	012	3,1790	40
2,8368	10$\bar{4}$	2,8488	75
2,6492	015	2,6592	7
2,4661	009	2,4708	3*
2,1307	018	2,1306	30
1,9129	110	1,9154	32
1,8486	113 0012 1010	1,8545 1,8531 1,8471	22,5**
1,7007	116	1,7016	22,5
1,6411	202	1,6406	10
1,5890	024	1,5895	17,5
1,5194	1013 119	1,5203 1,5138	5**
1,4342	0114	1,4326	7,5
1,4245	208	1,4244	10
1,3332	1112 0210	1,3318 1,3296	17,5
1,2852	2011 1016	1,2823 1,2819	6
1,2451	211 122	1,2519 1,2460	7,5**
1,2239	214 0117	1,2232 1,2169	15
1,1459	2014 128	1,1472 1,1430	15**
1,1066	300 1019	1,1058 1,1037	7,5**
1,0947	303 2110	1,0937 1,0922	7,5**

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die hexagonalen Achsen a = 3,831 Å und c = 22,234 Å erhalten.

* = Textur

** = breiter Reflex

C.S. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $TlInS_2$-II

Absorptionskorrektur $\mu \cdot r = 1,9$

Die beobachteten Intensitäten wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
0	0	3	13,10	13,82	-0,72
0	0	6	75,16	74,02	1,14
1	0	1	16,52	19,64	-3,12
1	0	2	131,78	131,94	-0,15
1	0	5	240,60	238,12	2,47
0	1	0	22,17	21,12	1,05
1	0	9	7,25	7,09	0,16
1	0	7	1,11	0,93	0,07
1	1	0	88,66	89,85	-1,79
1	1	1	89,17	76,23	12,83
1	1	3	61,66	61,90	-0,24
1	1	-3			
1	0	12			
1	0	10			
1	1	11	1,11	0,17	0,84
1	1	6	59,64	53,37	5,07
1	1	-6			
1	2	1	1,11	2,66	-1,55
2	0	2	25,75	21,09	4,71
1	2	4	44,13	39,19	4,94
2	0	5	1,11	3,77	-2,76
1	0	13	12,29	14,62	-2,33
1	1	9			
1	1	-9			
0	2	15	1,11	0,05	0,96
0	2	7	1,11	0,30	0,71
0	1	14	17,73	21,83	-4,10
2	0	8	23,37	21,74	1,64
1	1	12	39,19	43,11	-4,02
1	1	-12			
0	2	10			
2	0	11	13,10	11,20	1,90
1	0	16			
2	1	1	1,01	2,12	-1,11
2	-3	-1			
1	2	2	15,92	17,69	-1,77
1	-3	-2			
0	0	18	1,11	5,49	-4,48
2	1	4	31,23	34,78	-3,55
2	-3	-4			
0	1	7			
1	2	5	1,01	3,69	-2,68
1	-3	-5			
0	2	13	1,01	2,58	-1,57
1	1	15	1,11	0,55	0,45
1	1	-15			
2	1	7			
2	-3	-7			
2	0	14	29,42	37,93	-8,51
1	2	8			
1	-3	-8			
3	0	0	14,31	14,37	-0,06
1	0	19			
3	0	3	14,11	9,03	5,08
2	1	10			
2	-2	-10			

R-FAKTOR 0,081

C.9. Pulverdiagramm von $TlInS_2$-III (40 kbar, 450° C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
7,3142	0 0 2	7,3981	7,5*
3,6880	0 0 4	3,6991	80*
3,2069	1 0 1	3,2283	17,5
3,0039	1 0 2	3,0199	40
2,7354	1 0 3	2,7473	45
2,4664	1 0 4 0 0 6	2,4658 2,4661	15*
2,2046	1 0 5	2,2055	20
1,9784	1 0 6	1,9771	50
1,9042	1 1 0	1,9099	25
1,8556	0 0 8	1,8495	35*
1,7839	1 0 7	1,7812	10
1,6962	1 1 4	1,6970	25
1,6408	2 0 1	1,6438	6
1,6123	1 0 8 2 0 2	1,6143 1,6142	15
1,5676	2 0 3	1,5682	15
1,5110	1 1 6 2 0 4	1,5100 1,5099	7,5
1,4774	1 0 9 0 0 10	1,4722 1,4796	30*
1,4443	2 0 5	1,4438	7,5
1,3753	2 0 6	1,3736	17,5
1,3556	1 0 10	1,3507	17,5
1,3322	1 1 8	1,3286	30
1,2524	2 1 0 1 0 11	1,2503 1,2460	12,5
1,2413	2 1 1	1,2459	10
1,2333	0 0 12 2 0 8 2 1 2	1,2330 1,2329 1,2328	7,5*
1,2125	2 1 3	1,2120	12,5
1,1699	1 1 10 2 0 9	1,1697 1,1660	10
1.1540	1 0 12	1,1554	7,5

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die hexagonalen Achsen a = 3,820 Å und c = 14,796 Å erhalten.

* = Textur

C.10. Pulverdiagramm von $TlInS_2$-III (gepulverte Einkristalle)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
7,3475	0 0 2	7,4385	6*
3,6979	0 0 4	3,7192	85*
3,2171	1 0 1	3,2343	20
3,0118	1 0 2	3,0268	42,5
2,7435	1 0 3	2,7551	50
2,4723	1 0 4	2,4741	12,5*
	0 0 6	2,4795	
2,2090	1 0 5	2,2138	20
1,9825	1 0 6	1,9852	50
1,9093	1 1 0	1,9131	25
1,8588	0 0 8	1,8596	32,5*
1,7878	1 0 7	1,7889	10
1,7000	1 1 4	1,7012	25
1,6450	2 0 1	1,6466	7,5
1,6158	1 0 8	1,6217	15
	2 0 2	1,6171	
1,5703	2 0 3	1,5714	15
1,5146	1 1 6	1,5146	7,5
	2 0 4	1,5134	
1,4794	1 0 9	1,4792	30*
	0 0 10	1,4877	
1,4478	2 0 5	1,4475	10
1,3781	2 0 6	1,3775	20
1,3583	1 0 10	1,3572	20
1,3343	1 1 8	1,3334	32,5
1,2538	2 1 0	1,2524	15
	1 0 11	1,2522	
1,2426	2 1 1	1,2480	12,5
1,2352	0 0 12	1,2398	7,5*
	2 0 8	1,2370	
	2 1 2	1,2350	
1,2147	2 1 3	1,2143	12,5
1,1716	1 1 10	1,1744	12,5
	2 0 9	1,1702	
1,1552	2 1 5	1,1543	10
	1 0 12	1,1611	
1,1185	2 1 6	1,1179	10**
1,1073	2 0 10	1,1069	22,5**
	3 0 0	1,1045	

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die hexagonalen Achsen a = 3,826 Å und c = 14,877 Å erhalten.

* = Textur

** = breiter Reflex

C.11. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden von $TlInS_2$-III

Temperaturfaktor = 2,4 $Å^2$

Die beobachteten F-Werte wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	FBEOB	FBER	DELTA	H	K	L	FBEOB	FBER	DELTA
0	2	0	50,262	47,096	03,166	2	13	0	42,809	55,373	-12,564
0	4	0	164,335	186,562	-22,227	0	16	0	113,283	118,818	-05,535
1	0	0	18,173	11,599	06,574	1	16	0	24,171	14,304	09,867
1	1	0	95,153	97,018	-01,865	2	14	0	100,427	102,594	-02,166
1	2	0	139,349	145,125	-05,775	2	15	0	67,198	67,772	-00,574
1	3	0	149,904	154,887	-04,982	1	17	0	83,740	92,677	-08,938
0	6	0	101,230	86,864	14,366	4	1	0	51,530	58,659	-07,129
1	4	0	41,432	30,169	11,263	3	12	0	132,274	130,977	01,297
1	5	0	117,212	114,196	03,016	4	2	0	90,143	82,285	07,859
1	6	0	141,519	150,273	-08,753	4	3	0	93,078	89,774	05,304
0	8	0	207,449	208,747	-01,298	2	16	0	21,661	12,357	09,304
1	7	0	87,266	73,331	13,934	1	18	0	82,923	78,744	04,179
2	1	0	100,904	82,502	18,403	4	5	0	62,256	70,826	-08,570
2	2	0	126,460	120,438	06,022	4	6	0	94,444	91,596	02,849

2	3	0	136,508	127,149	09,359
2	4	0	34,223	22,759	11,465
1	9	0	115,701	111,316	04,385
2	5	0	107,549	97,261	10,288
2	6	0	138,174	128,940	09,234
1	10	0	106,836	98,733	08,104
2	7	0	72,403	63,465	08,939
1	11	0	110,507	107,604	02,903
0	12	0	173,231	165,545	07,686
2	9	0	106,860	97,817	09,043
2	10	0	96,960	88,427	08,532
3	0	0	179,651	179,112	00,539
3	2	0	35,492	31,583	03,908
1	13	0	53,305	59,325	-06,020
0	14	0	54,704	64,875	-10,171
3	4	0	133,512	122,567	10,945
2	11	0	92,927	96,581	-03,655
1	14	0	111,317	109,592	01,725
3	6	0	67,251	59,155	08,096
1	15	0	77,913	71,838	06,075
3	8	0	147,541	148,461	-00,920
2	17	0	79,569	87,241	-07,672
4	7	0	40,765	49,115	-08,350
0	20	0	146,753	140,050	06,703
2	18	0	73,536	74,941	-01,405
4	9	0	71,142	75,731	-04,589
4	10	0	60,580	68,081	-07,500
3	16	0	113,359	101,208	12,151
4	11	0	62,867	76,912	-14,045
1	21	0	39,274	49,797	-10,523
1	22	0	60,548	73,647	-13,099
5	2	0	68,024	71,681	-03,657
5	3	0	65,155	75,989	-10,834
4	14	0	71,619	81,139	-09,520
5	6	0	70,273	79,886	-09,614
1	23	0	62,772	72,755	-09,984
2	22	0	63,963	70,864	-06,900
0	24	0	77,512	87,417	-09,905
3	20	0	118,462	120,951	-02,489
5	9	0	55,674	65,290	-09,616
2	23	0	62,814	69,454	-06,641

R%ERT
0,083

C.12. Pulverdiagramm von $AgInTe_2$-II (18 kbar, 400°C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
2,9926	2 0 0	3,0110	100
2,1204	2 2 0	2,1291	110
1,7332	2 2 2	1,7384	45
1,5012	4 0 0	1,5055	25
1,3436	4 2 0	1,3466	70
1,2272	4 2 2	1,2292	65
1,0638	4 4 0	1,0646	25
1,0028	4 4 2 6 0 0	1,0037	50
0,9518	6 2 0	0,9522	37,5
0,9077	6 2 2	0,9079	37,5
0,8689	4 4 4	0,8692	13
0,8350	6 4 0	0,8351	40

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 6,022 Å erhalten.

C.13. Pulverdiagramm von $AgInTe_2$

nach Druckzersetzung (45 kbar, 400°C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l (Zinkblendeph.)	h k l (NaCl-Phase)	h k l Ag_2Te-Hessit	IOBS
3,583	1 1 1			15
3,076			$\bar{2}$ 1 1 $\bar{1}$ 1 2	6
3,003		2 0 0		10
2,869			2 1 0 0 1 2	6
2,288			$\bar{3}$ 1 1 $\bar{1}$ 1 3	6
2,240			2 0 2 0 2 0	6
2,190	2 2 0			12,5**
2,126		2 2 0		10
1,880	3 1 1			6**
1,738		2 2 2		6
1,391			3 2 2 2 1 4	6
1,347		4 2 0		6
1,273	4 2 2			6**

Aus den beobachteten d-Werten wurden folgende Achsen erhalten:

$a_{Znbl.-Ph.} = 6{,}270$ Å

$a_{NaCl-Ph.} = 6{,}037$ Å

** = breiter Reflex

C.14. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $AgInTe_2$-II

Absorptionskorrektur $\mu \cdot r$ = 3,5
Temperaturfaktor B = 1,0 $Å^2$

Die beobachteten Intensitäten wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
1	1	1	0,89	0,68	0,22
2	0	0	202,65	199,83	2,82
2	2	0	168,37	149,29	19,07
3	1	1	0,89	0,35	0,54
2	2	2	56,33	52,24	4,09
4	0	0	27,14	24,15	2,98
3	3	1	0,89	0,14	0,75
4	2	0	67,55	60,30	7,55
2	4	0			
4	2	2	57,14	50,68	6,36
5	1	1	0,89	0,12	0,77
3	3	3			
4	4	0	18,84	18,12	0,72
5	3	1	0,89	0,15	0,74
1	3	5			
6	0	0	34,99	41,60	-6,61
4	4	2			
6	2	0	24,73	31,44	-6,72
2	6	0			
5	3	3	0,89	0,07	0,82
6	2	2	23,39	32,89	-9,51
4	4	4	7,55	12,10	-5,04
7	1	1	0,89	0,19	0,71
5	5	1			
6	4	0	22,50	42,76	-20,26
4	6	0			

R-WERT 0,134

C.15 Pulverdiagramm von $CuInTe_2$ ($CuInTe_2$-II neben $CuInTe_2$-I)

(25 kbar, 570° C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

	$CuInTe_2$-II		$CuInTe_2$-I	
$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	h k l	IOBS
3,5482			1 1 2	25
3,0420	2 0 0	3,0610		50
2,1795			2 2 0 2 0 4	22,5
2,1550	2 2 0	2,1645		60
1,8593			3 1 2 1 1 6	20
1,7621	2 2 2	1,7673		22,5
1,5439			4 0 0 0 0 8	7,5
1,5277	4 0 0	1,5305		12,5
1,4171			3 3 2 3 1 6	10
1,3658	4 2 0	1,3689		27,5
1,2618			4 2 4 2 2 8	15
1,2481	4 2 2	1,2497		25
1,1890			1 1 10 3 3 6 5 1 2	7,5
1,0815	4 4 0	1,0822		15
1,0189	6 0 0 4 4 2	1,0203		20
0,9672	6 2 0	0,9680		20
0,9228	6 2 2	0,9229		15
0,8829	4 4 4	0,8836		7,5
0,8489	6 4 0	0,8490		17,5

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 6,122 Å erhalten.

C.16. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $CuInTe_2$-II

Absorptionskorrektur $\mu \cdot r = 3,5$
Temperaturfaktor B = 1,3 $Å^2$

Die beobachteten Intensitäten wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
1	1	1	3,47	7,38	-3,92
2	0	0	171,70	171,39	0,31
2	2	0	157,48	127,77	29,71
3	1	1	3,47	3,78	-0,31
2	2	2	49,00	44,84	4,16
4	0	0	23,85	20,71	3,14
3	3	1	3,47	1,45	2,02
4 2	2 4	0 0	45,96	51,18	-5,22
4	2	2	38,42	42,90	-4,49
5 3	1 3	1 3	3,47	1,30	2,17
4	4	0	13,88	15,10	-1,22
5 1	3 3	1 5	3,47	1,51	1,96
6 4	0 4	0 2	25,41	34,25	-8,84
6 2	2 6	0 0	24,19	25,27	-1,07
5	3	3	3,47	0,71	2,76
6	2	2	17,26	25,94	-8,69
4	4	4	8,41	9,32	-0,91
7 5	1 5	1 1	3,47	1,73	1,74
6 4	4 6	0 0	18,56	31,85	-13,29

C.17. Pulverdiagramm von $CuInTe_2$

nach Druckzersetzung (45 kbar, 400° C, Scheren)

CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l Übergangsphase	h k l Weissit	h k l Rickardit	IOBS
3,552		3 0 0 0 0 6		6
3,473	1 1 1			7,5
3,201		3 0 3		6
3,010	2 0 0			25
2,769			1 1 0	6
2,136	2 2 0			40
2,072		3 3 0	1 1 2	7,5
1,986			0 2 0	7,5
1,888			0 1 1	6
1,824	3 1 1			7,5
1,746	2 2 2			12,5
1,514	4 0 0			7,5
1,356	4 2 0			12,5
1,266			2 2 2	6
1,238	4 2 2			17,5

Aus den beobachteten d-Werten wurde die Achse der Übergangsphase a = 6,087 Å erhalten.

C.18. Pulverdiagramm von $AgGaTe_2$-II (20 kbar, 300°C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
3,3794	2 2 1	3,3949	70
3,2120	3 1 0	3,2207	25
3,0608	3 1 1	3,0708	55
2,7200	3 2 1	2,7181	25
2,4628	4 1 0 3 2 2	2,4702	2,5
2,4024	4 1 1 3 3 0	2,4006	20
2,2766	4 2 0	2,2774	20
2,1666	3 3 2	2,1714	14
2,0912	4 2 2	2,0790	12,5
2,0418	4 3 0	2,0370	12,5
1,9960	5 1 0 4 3 1	1,9974	75
1,8882	5 2 0 4 3 2	1,8913	45
1,8628	5 2 1	1,8595	20
1,7187	5 3 1	1,7216	8
1,6981	4 4 2 6 0 0	1,6975	15
1,6766	6 1 0	1,6744	8
1,6529	6 1 1 5 3 2	1,6522	15
1,5913	4 4 3 6 2 1 5 4 0	1,5906	15
1,5199	6 3 0 5 4 2	1,5183	15
1,3983	6 4 1 7 2 0	1,3990	12,5

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 10,185 Å erhalten.

C.19. Pulverdiagramm von $AgGaTe_2$
(nach Druckzersetzung, 45 kbar, 400° C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l "Defektphase"	h k l Ag_2Te (Hessit)	IOBS
3,392	2 2 1		35
3,220	3 1 0		15
3,061	3 1 1		20
2,971		$\bar{2}$ 1 1 $\bar{1}$ 1 2	6
2,869		2 1 0 0 1 2	10
2,724	3 2 1		10
2,399	4 1 1 3 3 0		12,5
2,292	4 2 0		10
2,239		2 0 2 0 2 0	7,5
2,135		3 0 1 1 2 0	6
1,998	5 1 0 4 3 1		25
1,957	5 1 1 3 3 3		6
1,891	5 2 0 4 3 2		17,5
1,863	5 2 1		7,5
1,699	4 4 2 6 0 0		6
1,653	6 1 1 5 3 2		6
1,596	4 4 3 6 2 1 5 4 0		6
1,522	6 3 0 5 4 2		6

Aus den beobachteten d-Werten wurde die kubische Achse der "Defektphase" $Ag_{1-x}Ga_{1+\frac{x}{3}}Te_2$ a = 10,186 Å erhalten.

C.20. Pulverdiagramm von $Ag_{0,4}Ga_{1,2}Te_{20}$ (20kbar, 500°C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
3,3762	2 2 1	3,3959	60
3,2092	3 1 0	3,2216	20
3,0583	3 1 1	3,0717	35
2,7180	3 2 1	2,7228	12,5
2,4628	4 1 0 3 2 2	2,4709	3
2,3978	4 1 1 3 3 0	2,4013	12,5
2,2711	4 2 0	2,2780	12,5
2,1716	3 3 2	2,1720	5
2,0809	4 2 2	2,0795	5
2,0407	4 3 0	2,0375	10
1,9939	5 1 0 4 3 1	1,9980	50
1,9602	5 1 1 3 3 3	1,9606	7,5
1,8891	5 2 0 4 3 2	1,8918	30
1,8636	5 2 1	1,8600	15
1,7217	5 3 1	1,7220	7,5
1,6966	4 4 2 6 0 0	1,6979	7,5
1,6751	6 1 0	1,6748	10
1,6502	6 1 1 5 3 2	1,6527	10
1,5925	4 4 3 6 2 1 5 4 0	1,5910	7,5
1,5216	6 3 0 5 4 2	1,5187	7,5

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 10,188 Å erhalten.

C.21. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $AgGaTe_2$-II

Die beobachteten Intensitäten wurden nicht korrigiert, sie wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
2	2	1	105,47	133,98	-28,51
3	1	0	37,67	36,04	1,63
1	3	0			
3	1	1	82,87	97,17	-14,30
3	2	1	37,67	38,53	-0,86
1	2	3			
4	1	0	3,77	3,78	-0,01
1	4	0			
3	2	2			
4	1	1	30,13	30,11	0,02
3	3	0			
4	2	0	30,13	29,23	0,90
2	4	0			
3	3	2	21,09	18,54	2,55
4	2	2	18,83	16,53	2,30
4	3	0	18,83	14,59	4,25
3	4	0			
5	1	0	113,00	125,24	-12,23
1	5	0			
4	3	1			
1	3	4			

5	2	0	67,80	63,19	4,61
2	5	0			
4	3	2			
2	3	4			
5	2	1	30,13	15,91	14,22
1	2	5			
5	3	1	12,05	8,93	3,12
1	3	5			
4	4	2	22,60	16,03	6,57
6	0	0			
6	1	0	12,05	6,81	5,24
1	6	0			
6	1	1	22,60	24,48	-1,88
5	3	2			
2	3	5			
6	2	1	22,60	11,60	11,00
1	2	6			
5	4	0			
4	5	0			
4	4	3			
6	3	0	22,60	21,09	1,51
3	6	0			
5	4	2			
2	4	5			
6	4	1	18,83	18,95	-0,12
1	4	6			
7	2	0			
2	7	0			

RHERT 0,159

C.22. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $Ag_4Ga_{12}Te_{20}$

Die beobachteten Intensitäten wurden nicht korrigiert, sie wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
2	2	1	123,78	178,79	-55,01
3	1	0	41,26	44,24	-2,98
1	3	0			
3	1	1	72,21	67,54	4,67
3	2	1	25,79	20,86	4,93
1	2	3			
4	1	0	6,19	4,27	1,92
1	4	0			
3	2	2			
4	1	1	25,79	7,39	18,40
3	3	0			
4	2	0	25,79	31,74	-5,95
2	4	0			
3	3	2	10,32	8,52	1,80
4	2	2	10,32	17,04	-6,72
4	3	0	20,63	17,79	2,84
3	4	0			
5	1	0	103,15	104,47	-1,32
1	5	0			
4	3	1			
1	3	4			

5	1	1	15,47	5,97	9,50
3	3	3			
5	2	0	61,89	58,09	3,80
2	5	0			
4	3	2			
2	3	4			
5	2	1	30,95	27,55	3,39
1	2	5			
5	3	1	15,47	12,77	2,70
1	3	5			
4	4	2	15,47	13,16	2,31
6	0	0			
6	1	0	20,63	16,93	3,70
1	6	0			
6	1	1	20,63	16,06	4,57
5	3	2			
2	3	5			
6	2	1	15,47	11,84	3,63
1	2	6			
5	4	0			
4	5	0			
4	4	3			
6	3	0	15,47	11,66	3,81
3	6	0			
5	4	2			
2	4	5			

R*ERT 0,213

C.23. Pulverdiagramm von $AgAlTe_2$-II (25 kbar, 400°C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	h k l	$d_{ber.}$ (Å)	IOBS
3,3807	2 2 1	3,4006	32,5
3,2109	3 1 0	3,2261	17,5
3,0686	3 1 1	3,0759	27,5
2,7188	3 2 1	2,7265	10
2,4003	4 1 1 3 3 0	2,4046	12,5
2,2920	4 2 0	2,2812	5
2,1679	3 3 2	2,1750	5
2,0898	4 2 2	2,0824	3
2,0394	4 3 0	2,0402	3
1,9970	5 1 0 4 3 1	2,0007	30
1,9562	5 1 1 3 3 3	1,9633	3
1,8919	5 2 0 4 3 2	1,8944	17,5
1,8624	5 2 1	1,8626	10
1,7241	5 3 1	1,7244	5
1,7003	4 4 2 6 0 0	1,6994	7,5
1,6787	6 1 0	1,6772	5
1,6539	6 1 1 5 3 2	1,6549	7,5
1,5920	4 4 3 6 2 1 5 4 0	1,5932	7,5
1,5229	6 3 0 5 4 2	1,5208	7,5

Die Werte $d_{ber.}$ wurden für die kubische Achse a = 10,202 Å erhalten.

C.24. Vergleich der beobachteten (IOBS) und berechneten (ISUM) Intensitäten von $AgAlTe_2$-II

Die beobachteten Intensitäten wurden nicht korrigiert, sie wurden linear an die berechneten angeglichen.

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
2	2	1	101,30	117,75	-16,44
3	1	0	54,55	64,08	-9,53
1	3	0			
3	1	1	85,72	98,69	-12,97
3	2	1	31,17	34,43	-3,26
1	2	3			
4	1	1	38,96	42,29	-3,32
3	3	0			
4	2	0	15,59	16,10	-0,51
2	4	0			
3	3	2	15,59	13,22	2,36
4	2	2	9,35	11,49	-2,14
4	3	0	9,35	11,91	-2,56
3	4	0			
5	1	0	93,51	105,63	-12,12
1	5	0			
4	3	1			
1	3	4			
5	1	1	9,35	0,85	8,50
3	3	3			
5	2	0	54,55	58,32	-3,77

2	5	0			
4	3	2			
2	3	4			
5	2	1	31.17	12.61	18.56
1	2	5			
5	3	1	15.59	7.46	8.12
1	3	5			
4	4	2	23.38	18.38	5.00
6	0	0			
6	1	0	15.59	5.34	10.24
1	6	0			
6	1	1	23.38	24.35	-0.97
5	3	2			
2	3	5			
6	2	1	23.38	10.93	12.45
1	2	6			
5	4	0			
4	5	0			
4	4	3			
6	3	0	23.38	21.00	2.38
3	6	0			
5	4	2			
2	4	5			

RWERT 0.200

C.25. Pulverdiagramm von $CuInS_2$

(nach Druckbehandlung bei 50 kbar, 600° C, Scheren)

(CuK_α-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

$d_{beob.}$ (Å)	IOBS
4,924	7
4,392	1
3,814	7
3,150	1
2,728	8
2,673	8
2,288	5
2,247	5
2,189	10
1,938	1
1,909	10
1,778	2
1,755	2
1,725	2
1,692	2
1,590	1
1,556	3
1,544	3
1,366	6
1,339	6
1,300	1
1,272	2
1,203	2
1,169	2
1,153	2
1,144	1

Das Pulverdiagramm konnte nicht indiziert werden.

C.26. Verbindungen, die unter den Versuchsbedingungen die tetraedrische Koordination der Ausgangsphasen unverändert beibehielten:

Verbindung	Versuchsbedingungen		
	Druck (kbar)	Temp. (°C)	Scherdauer (min)
$CuAlTe_2$	50	500	30
$CuGaS_2$	50	500	30
$CuGaSe_2$	50	500	30
$CuGaTe_2$	45	600	30
$AgAlSe_2$	50	600	30
$AgGaS_2$	50	500	30
$AgGaSe_2$	50	500	30
$TlInSe_2$	65	600	30
$TlInTe_2$	50	600	30

Literaturverzeichnis

1. G.Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig (1923)

2. G.Tammann, Die Aggregatzustände, Leipzig (1923)

3. P.W.Bridgman, Collected Experimental Papers (7 Vols.), Harvard University Press (1964)

4. K.-J.Range u.A.Weiss, Ber. dtsch. keram. Ges. 46, 231 (1969)

5. W.Klement u.A.Jayaraman, Progr. Solid State Chem. 3, 289 (1967). (Zusammenfassende Darstellung, dort auch weitere Literatur)

6. H.Hahn, G.Frank, W.Klingler, A.Meyer u. G.Störger, Z. anorg. allgem. Chemie 279, 241 (1955)

7. G.R.Offergeld: (Union Carbide Corp.) U.S. 3 110685 (Cl 252-512) nach Chem. Abstr. 60, 6325 b (1964)

8. H.Hahn u. B.Wellmann, Naturw. 54, 42 (1967)

9. W.Becker, Dissertation München (1969)

10. J.Flahaut, L.Domange, M.Guitard, M.Ourmitchi, J.Kam Su Kom, Bull. Soc. Chim.-France 2382 (1961)

11. R.D.Heyding, Canad. J. Chem. 44, 1233 (1966)

12. M.D.Banus u. M.C.Finn, J. Electrochem. Soc., 116, No. 1, 91 (1969)

13. I.Y.Borg, D.K.Smith, J. Phys. Chem. Solids 28, 49 (1966)

14. L.S.Ramsdell, The American Mineralogist 10, 281 (1925)

15. K.Schubert, H.Fricke, Z. Metallk. 44, 457 (1953)

16. S.Geller, G.W.Hull, Phys. Rev. Letters 13, 27 (1964)

17. K.-J.Range, B.Lindenberg, M.Keubler, R.Leeb u. A.Weiss, Z. Naturforschg. 24b, 1651 (1969)

18. K.-J.Range, D.Poppinger u.A.Weiss, Z. Naturforschg. 24b, 1063 (1969)

19. H.Hahn, G.Frank, W.Klingler, A.D.Störger, G.Störger, Z. Anorg. allg. Chem. 279, 241 - 348 (1955)

20. S.Geller, A.Jayaraman, G.W.Hull,jr., J. Phys. Chem. Solids 26, 353 (1965)

21. E.Hinze, A.Neuhaus, Naturw. 56, 136 (1969)

22. S.Hess, Anorg. chem. Fortgeschr.-Praktikum München (1970)

23. G.D.Preston, Phi. Mag. 5, 1207 (1928)

24. B.B.Owens, G.R.Argue, Science 157, 308 (1967)

25. S.Geller, Science 157, 310 (1967)

26. L.E.Orgel, J. Phys. Chem. Solids 7, 286 (1958)

27. L.E.Orgel, J. Chem. Soc. 1958, 4186 (1958)

28. H.Krebs, "Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie", Enke, Stuttgart (1968)

29. H.Hahn, C.De Lorent, Z. Anorg. allg. Chem. 290, 72 (1957)

30. P.F.Bongers, C.F.Van Bruggen, J.Koopstra, W.P.F.A.M.Omloo, G.A.Wiegers and F.Jellinek, J. Phys. Chem. Solids 29, 977 - 984 (1968)

31. K.-J.Range, W.Ehret, H.Brutscher, unveröffentlichte Ergebnisse

32. K.-J.Range, M.Keubler, A.Weiss, Z. Naturforschg. 24b, 1060 (1969)

33. K.-J.Range, W.Becker, A.Weiss, Z. Naturforschg. 23b, 1009 (1968)

34. A.Weiss, W.Becker u. K.-J.Range, Papers Abstracts, 7. Annual Meeting European High Pressure Research Group, Bonn, Paper N. 35 (1969)

35. K.-J.Range, W.Becker u. A.Weiss, Z. Naturforschg. 24b, 811 (1969)

36. K.-J.Range, W.Becker u. A.Weiss, Z. Naturforschg. 24b, 1645 (1969)

37. E.F.Hockings u. J.G.White, Acta Cryst. 14, 328 (1961)

38. W.Rüdorff, Chimica 19, 489 (1965)

39. W.Rüdorff, Angew. Chem. 71, 127 u. 487 (1959)

40. M.D.Banus, R.E.Hanneman, M.Strongin, K.Gooen, Science 142, 662 (1963)

41. C.B.Sclar, C.C.Carrison, C.M.Schwartz, Science 143, 352 (1964)

42. H.G.Drickamer, D.C.Fisher, D.C.Grenoble, Proprietes Physiques des Solides sous Pression CNRS, 55 - 64 (1970), dort auch weitere Literatur

43. H.G.Drickamer, Comments Solid State Phys. 3, 53-8 (1970)

44. C.J.M.Rooymans, Berichte Bunsen Ges. Phys. Chem. 70, 1036 (1966)

45. K.-J.Range, G.Engert, unveröffentlichte Ergebnisse

46. G.Engert, Diplomarbeit München (1969)

47. A.L.Allred, E.G.Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958)

48. A.L.Allred, E.G.Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 269 (1958)

49. F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorg. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1967)

50. S.Djurle, Acta chem. Scand. 12, 1415 (1958)

51. P.Rahlfs, Z. physik. Chem. 31B, 157 (1936)

52. W.Borchert, Z. Krist. 106, 5 (1945)

53. K.Anderko u. K.Schubert, Z. Metallkunde 45, 371 (1954)

54. S.Djurle, Acta chem. Scand. 12, 1427 (1958)

55. J.F.Rowland, L.G.Berry, Am. Min. 36, 371 (1951)

56. U.Zorll, Ann. Phys. 14, 385 (1954)

57. J.Krug, L.Sieg, Z. Naturf. 7A, 369 (1952)

58. S.Hoshino, J.phys.Soc. Japan 7, 560 (1952)

59. S.Miyake, S.Hoshino, T.Takenaka, J. phys. Soc. Japan 7, 19 (1952)

60. F.Kracek, Trans. Am. geophys. Union 27, 364 (1946)

61. A.Böttcher, G.Haase, H.Treupel, Z.angew.Physik 7, 478 (1957)

62. P.P.Ewald, C.Hermann, Strukturber. 1, p.244 (1931)

63. R.C.Emmons, C.H.Stockwell, R.H.B.Jones, Am.Min.11,326 (1926)

64. J.Palacias, R.Salvia, Anales Soc.Esp.Fis.Quim.29,269 (1931)

65. P.Junod, Helv. phys. Acta 32, 567 (1959)

66. U.Zorll, Ann. Phys. 16, 7 (1955)

Lebenslauf

Am 12. Februar 1944 wurde ich, Gerd Jürgen Engert, Sohn des Konzertmeisters Priv.-Doz. Kurt Engert und dessen Ehefrau Dorothea, geb. Vogel, in Breslau geboren.

Von 1950 - 1954 besuchte ich in München die Volksschule, danach das Albert-Einstein-Gymnasium, das ich 1963 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Wintersemester 1963 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München das Studium der Chemie. Im Oktober 1966 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im August 1968 die mündliche Diplom-Hauptprüfung für Chemie ab. Danach begann ich meine Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Weiß, die ich im Mai 1969 fertigstellte.

Im August 1969 heiratete ich meine Frau Helga, geb. Heßdörfer.